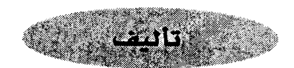
ميكانيكية التفاعلات
في
المحاليل والكيمياء الكهربية



أ.د. عبد العليم سليمان أبو المجد

أستاذ الكيمياء الفيزيائية

جامعة الأزهر

بطاقة فهرسة

فهرسة أثناء النشر إعداد الهيئة العامة لدار الكتب والوثائق القومية

إدارة الشئون الفنية

أبو المجد، عبد العليم سليمان

ميكانيكية التفاعلات في المحاليل والكيمياء الكهربية/ أ.د.عبد العليم سليمان أبو المجد. — ط١— القاهرة: دار النشر للجامعات، ٢٠٠٨.

١٩٢ص ، ٢٤ سم.

تدمك ٥ ٢٦٠ ٣١٦ ٩٧٧

١- المحاليل الكيميائية

٢- الكيمياء الكهربائية

أ- العنوان ٥٤١,٣٧

حقوق الطبع: محفوظة للناشر

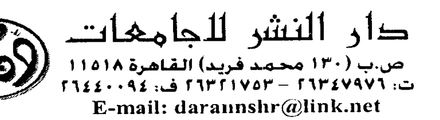
الناشر: دار النشر للجامعات

رقم الإيداع: ٢٠٠٨/٢٧٧٠

الترقيم الدولي: I.S.B.N: 977 – 316 – 260 - 5

الكود: ٢/٢٢٤

تحذير: لا يجوز نسخ أو استعمال أي جزء من هذا الكتاب بأي شكل من الأشكال أو بأية وسيلة من الوسائل (المعروفة منها حتى الآن أو ما يستجد مستقبلاً) سواء بالتصوير أو بالتسجيل على أشرطة أو أقراص أو حفظ المعلومات واسترجاعها دون إذن كتابي من الناشر.



دار النشر للجامعات

ص.ب (١٣٠ محمد فريد) القاهرة ١١٥١٨

ت: ٢٦٣٤٧٩٧٦ - ٢٦٣٢١٧٥٣ ف: ٢٦٤٤٠٠٩٤

E-mail: darannshr@link.net

بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيد الخلق أجمعين.

يختص هذا الكتاب بدراسة التفاعلات في المحاليل سواء بالنسبة للأيونات أو على جزيئات ثنائية القطبية، ودراسة تأثير بعض المؤثرات على معدل التفاعل وليس بالضرورة تأثير الحرارة، ولكن تأثير القوة الأيونية والمذيبات وغيرها من المؤثرات.

كما يشتمل الكتاب على كيناتيكية بعض التفاعلات الشائعة العضوية وغيرها ، وكذلك الخمائر ودراسة سلوكها في المحاليل.

ويتناول الكتاب أيضاً القوانين الخاصة بالمحاليل الإليكتروليتية، ويتدرج الكتاب إلى شرح وتفسير التفاعلات في الكيمياء الكهربية المختلفة متضمناً الأمثلة المحلولة التي توضح التفاعلات التي تتم في الخلايا الكهربائية.

وعلى العموم فقد تناول المؤلف صيغة هذا الكتاب بصورة مُرضية حتى يصل إلى القدر المطلوب للمادة العلمية؛ ولكن المعادلات بالصورة العادية كما هي باللغة الإنجليزية.

والله ولي التوفيق

المؤلف



الباب الأول
كيناتيكية التفاعلات في المحاليل
Kinetic of Reactions in Solution

التفاعلات في الحالة السائلة غير معلومة كما هي في حالات الغازات أو المواد الصلبة، حيث يتم التفاعل في الغازات بين جزيئات فردية، توجد الجزيئات في صورة عشوائية، وقد تمت معالجتها بالنظرية الحركية حيث تناولت الهيئة العشوائية. وبالنسبة للمواد الصلبة والتي تأخذ تركيبات منتظمة، قد عولجت بصورة مُرضية. وعلى الجانب الآخر، فالمحاليل أو الحالة السائلة لا تأخذ عشوائية كاملة أو أشكال منتظمة أو تامة الشكل، وبناءً عليه فإن المعالجة النظرية لها معقدة للغاية، لهذا فمن الضروري عند إجراء التفاعلات في المحاليل أن تكون في أضيق الحدود، كما يجب أخذ أشكال تجريبية كثيرة عما هي في حالة تفاعلات الغازات، أو تفاعل يحدث في الصلب، أو على سطح الصلب، أو على النقيض من كل هذا، كما يجب اتخاذ معلومات للتعرف على التفاعل في المحاليل، وخصوصا لعدة أنواع مختلفة من التفاعلات.

أنواع التفاعلات في المحاليل: توجد عدة تفاعلات من حيث دور المذيب الذي يكون له دور ثانوي نسبيا، ويظهر كأنه مجرد حشو فراغ، كما أن تأثيره قليل على معدل التفاعل، مثل هذه التفاعلات لا تتأثر بتغير المذيب، وتحدث في الوسط الغازي مثلما تحدث بنفس المعدل في المحلول. مثال: التكسير الحراري لخامس أكسيد النتروجين، بعض هذه البيانات للمركب أعطيت في جدول واحد (١). وكما هو واضح من الجدول أن ثابت المعدل، معامل التردد وطاقة التنشيط متقاربة في كثير من المذيبات. وبأخذ حمض النتريك كوسط (محلول)، لوحظ أن ثابت المعدل الذي قيمته (0.147×10^{-5} at 25°C) قيمة طاقة تنشيطية عالية (25.3 K cal per mole) ، مما يدل على أن المذيب له دور مؤثر على التفاعل.

جدول (١) تكسير خامس أكسيد النتروجين في أوساط مختلفة من المذيبات

Solvent	$K\times10^5$ (25° C)(sec^{-1})	$Log_{10}A$(A in sec^{-1})	E (kcal $mole^{-1}$)
(Gas phase)	3.38	13.6	24.7
Carbon tetrachloride	4.69	13.6	24.2
Chloroform	3.72	13.6	24.5
Ethylene dichloride	4.79	13.6	24.4
Ethylidine dichloride	6.56	14.2	24.9
Pentachloroethane	4.30	14.0	25.0
Nitromethane	3.13	13.5	24.5
Bromine	4.27	13.3	24.0

وكما هو واضح من أن المذيبات ليست لها تأثير على معدل التفاعل أو على معامل التردد. ولربما لا تدخل في طاقة التنشيط، وليس لها تأثير على جزيئات التفاعل أو على المتراكب النشط (activation complex). وتظهر قضية مهمة في مثل هذه الحالات: عملية التردد لصدمات بين جزيئات المواد المتفاعلة (المذاب)، بالمقارنة بالتردد الموجود في حالة الغازات، وقد عولجت هذه الحالة نظريا من منطوق النظرية، أو منظور النظرية الحركية للصدمات، أو من النظرية المطلقة للمعدل؛ حيث تناول العالم رابينو ويتش (Rabinowitch) النظرية، وقد وضع تصوره بناءً على دراسة نظرية أُقيمت في (١٩٣٠) بواسطة ديباي ومنك Deby and Menke لتركيب سائل الزئبق. والزئبق كما هو معلوم بأنه سائل بسيط، الجزيئات ما هي إلا ذرات، وتتوزع هذه الذرات في السائل بانتظام وبشكل محدد. وقد حسب رابينو ويتش عملية تردد الضربات بين كل زوج من ذرات الزئبق، ثم قارن هذا التردد مع التردد الحادث في الأوساط الغازية، وقد تبين من ملاحظاته أن عملية التردد في السائل أكبر بكثير منه في الحالة الغازية ؛ ربما بمرة أو مرتين.

وقد طبقت نظرية معدل التفاعل المطلق لهذه المشكلة بواسطة إيفان بولاني وبيل M.G.Evans, Polanyi. M and R.P.Bell . بما أنه ليس من الممكن تسجيل هذا بشكل مرضي عن الدالة التجزيئية للجزيئات في السطح السائل، وذلك يعود للطبيعة المعقدة مثل الانتقالية، الدورانية، الحركة الاهتزازية فمن المناسب أن نُطَبِّق معدل التفاعل المطلق من منطوق عشوائية (الإنتروبي) التنشيط Entropies of activation بالأحرى من دوال التجزئة (Partition functions) كما اتخذ بيل في معالجته قيم تجريبية للعشوائية (الإنتروبي) للجزيئات غير القطبية في المحاليل، ومنها أمن حساب عشوائية التنشيط

للتفاعلات لهذه الجزيئات، وبمطابقة نظرية الضربات، حيث جاء في الاستنتاج أن شق التردد للتفاعل في المحاليل قد وجد أكثر مرة أو مرتين عنه في الغاز، كما أن طاقة التنشيط بناء على هذا الافتراض في المحلول مثلما في الغاز، وفي كلتا النظريتين – وهما نظرية الضربات والنظرية المطلقة للمعدل – وجد أن معدل التفاعل في المحاليل أكبر منها في الحالة الغازية بمرة أو مرتين.

مشكلة أخرى – إلى حد ما – مهمة؛ وهي عملية توزيع الضربات مع الزمن مع معدل سريان التفاعل في المحلول، هذه المشكلة أيضاً درست بواسطة رابينويتش، وورد (wood) ، وظف كل منهما محاولة للسماح للجسم الكروي لعملية اللف، كما أمكن حساب عدد الضربات بين زوج الأجسام الكروية من الطرق الكهربية الميكانيكية التي تؤدي إلى الرج للجزيئات لتدور حول نفسها في حالة كروية.

السلوك في الوسط الغازي يمكن تمثيل هذا السلوك بناءً على وجود أجسام كروية قليلة، بينما في وسط السائل يمكن تمثيله بواسطة وجود الأجسام على هيئة حزم ، والناتج من تردد عملية الضربات بين كل زوج من الأجسام الكروية لا يعتمد على عدد الأجسام الموجودة، ولقد وجد في الحقيقة أن الضربات تحدث في مجموعات عندما تكون الأجسام الكروية تقريبا قريبة من بعضها على هيئة حزم، ولكن ليس فقط عند وجود أجسام كروية قليلة، السبب في هذا بعد حدوث الضربات الابتدائية، في حالة الحزم الكروية المتلاصقة (في شكل ما يشبه بالحالة الشبكية والتي منها تقيد الأجسام الكروية المتضاربة مع بعضها) التي تؤدي إلى عدد من الصدمات قبل حدوث عملية فصل لهذه الأجسام الكروية والتي بناءً عليها يتم الوصول إلى الحالة النهائية لحالات التفاعل، هذا الهدف من عملية الضربات التي تحدث في مجموعات لا تعمل أي فرق للتفاعلات العادية، بسبب طاقة التنشيط، إذ ربما يحدث التفاعل عند أي صدمة خلال المجموعة، وفي حالة التفاعلات التي لا يكون بها طاقة تنشيط (كما في ارتباط الشقوق الحرة)، والفرض من حدوث الصدمات في مجموعات تؤدي إلى فرق في معامل التردد، حيث التفاعل مقيد لحدوثه عند أول صدمة لأي مجموعة، ومع هذه النتيجة والغرض المتبقي من الصدمات ربما لا يسهم في معدل التفاعل، ولمثل هذه التفاعلات نجد معامل التردد مرتبط مع مقلوب متوسط الزمن المنقضي بين كل صدمتين متتاليتين لكل مجموعة.

هــذه الــشبكية المــؤثرة ، تعــرف أيــضًا بتــأثير فرانــك – رابينــويتش. (Franck-Robinowitch effect)، والتي لها أهمية أخرى متتالية؛ ففي حالـة التفـاعلات الضوئية في المحاليل، مثال، ربما زوج من الشقوق الحرة الناتجة مبدئيا وربما مطلـوب كـل منهما لعمل شبكية بواسطة إحاطة جزيئات بالمذيب، والتي تؤدي إلى إعادة ارتباط قبل أن ينفـصل كـل مـنهما عـن الآخـر. هـذه الظـاهرة تعـرف بالاتحـاد الأولى (الابتـدائي) Primary recombination ، والتـــي تعـــاكس إعــــادة التكــــوين الثــــانوي Secondary recombination ، الذي يحدث بعد انفصال الشقوق الحرة كل واحـد عـن الآخر.

ومن التفسيرات السابقة التـي يمكـن تطبيقهـا أو إتاحتهـا للتفـاعلات في المحاليـل المثالية بحيث لا يكون لها تـأثير عـلى سـلوك كيناتيكيـة التفاعـل. كـما يوجـد عـدد مـن التفاعلات لا تحدث مطلقا في الأوساط الغازية، مثال ذلك عمليـة تكـوين ملـح ربـاعي الأمونيوم من يوديد الإيثيل وثلاثي إيثيل أمـين. هـذا التفاعـل يلاحـظ وجـود المـذيب المطلوب وله أهمية في عميلة ثبات المتراكب النشط. وصفات هذا المتراكب تشبه إلى حد ما الناتج، ووجود المذيب المتأين لتحسين التفاعل. بعض النتائج لهذا التفاعل السابق ذكـره في بعض المذيبات مدونـة في جـدول (٢) . والـذي يبـين الفـرق الـشاسع أو الاخـتلاف الواضح في سلوك التفاعل باختلاف الوسط المذيب من مذيب قطبي ومذيب غير قطبـي مثل النتروبنزين أو الهكسان والطولوين على الترتيب، كما وجد أن معامل الـتردد في كـل المذيبات وجد أنه يتراوح بين (10^4 to 10^5 Lit mol^{-1} sec^{-1}) ويكون صغيراً جداً عما هو متوقع من حساب نظرية وجد أنه يكون صغيراً يتراوح بين (10 to 10 Lit mol^{-1} sec^{-1}) الـصدمات البـسيطة والـذي وجـد ($\sim$ 10^{-11} lit. mol^{-1} sec^{-1}) هـذا الاخـتلاف بـين الحسابين في قيمة معامل التردد يمكن تفسيره بناءً على تأثير التركيـب، كـما يوجـد درجـة حرية دورانية قليلة في الوسط المـائي؛ ولهـذا نجـد أن نقـصاً كبـيراً في عـشوائية الـدوران (rotational entropy) عند تكوين المتراكب النشط وهذه القيمة القليلة من التردد يمكن تفسيرها بناءً على نوع المذيب المؤثر، وطبيعة المذيب سوف يتم شرحها فيما بعد.

جدول (٢)

تفاعل بين كل من يوديد الايثايل امين

Solvent	$k \times 10^5$ (100° C) (litre $mole^{-1}$ sec^{-1})	$Log_{10}A$ (A in litre mol^{-1} sec^{-1})	E (kcal $mole^{-1}$)
Hexane	0.5	4.0	16.0
Toluene	25.3	4.0	13.0
Benzene	39.8	3.3	11.4
Bromobenzene	166.0	4.6	12.5
Acetone	265.0	4.4	11.9
Benzonitrile	1125.0	5.0	11.9
Nitrobenzene	1383.0	4.9	11.9

عامل آخر مهم يمكن تصوره في هذا التفاعل، كما في تفاعلات أخرى عديدة، حيث يكون المذيب له دور مهم ومؤثر، مثلا القوة الكهربية الساكنة بين المذيب والمذاب في بعض التفاعلات، توجد هذه القوة بين الأيونات، وهذه القوة تأثيرها ثابت ودائم على السلوك الكيناتيكي، والتي يمكن تناولها بناءً على هذه القوة الكهربية الساكنة فقط (electrostatic forces) في بعض التفاعلات القطبية أو التفاعلات التي يكون فيها المتراكب النشط المتكون قطبياً، هذا العامل الأول وهو (القوة الكهربائية الساكنة) مهمة جدًا ويجب اعتبارها، وأيضا معاملات أخرى ذات قيمة في التفاعلات. ومثل هذه التفاعلات التي تؤخذ فيها القوة الكهربائية الساكنة كعامل مؤثر سوف نتناولها فيما بعد.

* * *

التفاعلات بين الأيونات
Reactions Between Ions

أولاً: يجب تناول مناقشة تفاعلات الأيونات، وذلك للبساطة النسبية في المعالجة النظرية لمثل هذه التفاعلات، وأحد هذه المؤثرات والتي يجب معرفتها بشيء من التفصيل وهي القوى الكهروإستاتيكية بين الأيونات، كما أن هذه المعالجة النظرية والتي ليست مطبقة على التفاعلات البسيطة للأيونات المعاد اتحادها مرة أخرى، وأيضًا على المركبات التساهمية عند كسر الرابطة لها، وأيضًا عند تكوينها.

وأحد هذه النتائج الملفتة للنظر التي تناولت بالنسبة للتفاعلات بين الأيونات معامل التردد الذي يعتمد على الشحنات الأيونية، وبعض من هذه النتائج دونت في الجدول(٣)، فلقد وجد بالنسبة للتفاعلات بين الأيونات المعاكسة الإشارة أن قيمة معامل التردد أعلى بكثير من التفاعل الطبيعي، وبالنسبة للأيونات التي لها نفس الشحنة فمعامل التردد له قيمة صغيرة؛ وهذا يعني أهمية تأثير تجاذب وتنافر الكهربية الساكنة، على نظرية الصدمات، ولو أن الأيونات المتفاعلة غير متماثلة الشحنة يلاحظ زيادة في تردد الصدمات بواسطة قوى التجاذب؛ وهذا يعني بالعكس في الأيونات ذات الشحنة الواحدة الإشارة.
كما أن عديد من العلماء منهم اسكاتشارد Scatchard ومولين – هوجس (Moelwyn-Hughes) اتخذوا نظرية الصدمات المطورة لتواكب الكهربية الساكنة للتفاعل، وربما تستخدم نظرية معدل المطلق (absolute-rate theory) ، حيث الإجراء الذي يستخدم هنا أولا، هو اعتبار مشكلة تأثير المذيب على المعدل وعلى معامل التردد للتفاعل في المحاليل. وبعض من العلماء قد اتخذوا تأثير القوة الأيونية على معدل التفاعل وهم ديباي – هيكل (Debye-Hukel) .

جدول (٣)

معامل التردد بالتر مول$^{-1}$ ثانية $^{-1}$

Reactants	Experimental A	Values $\Delta S \neq$	Estimated A	Values $\Delta S \neq$
$[Cr(H_2O)_6]^{+++} + CNS^-$	~ 10^{19}	~ 30	10^{19}	30
$Co(NH_3)_5Br^{++} + OH^-$	5×10^{17}	22	10^{17}	20
$CH_2BrCOOCH_3 + S_2O_3^-$	1×10^{14}	6	10^{13}	0
$CH_2ClCOO^- + OH^-$	6×10^{10}	-12	10^{11}	-10
$ClO^- + ClO_2^-$	9×10^{8}	-20	10^{11}	-10
$CH_2BrCOO^- + S_2O_3^-$	1×10^{9}	-17	10^{9}	-20
$Co(NH_3)_3Br^{++} + Hg^{++}$	1×10^{8}	-24	10^{5}	-40
$S_2O_4 + S_2O_4^-$	2×10^{4}	-41	10^{5}	-40
$S_2O_3^- + SO_3^-$	2×10^{6}	-30	10^{5}	-40

تاثير المذيب
Influence of Solvent

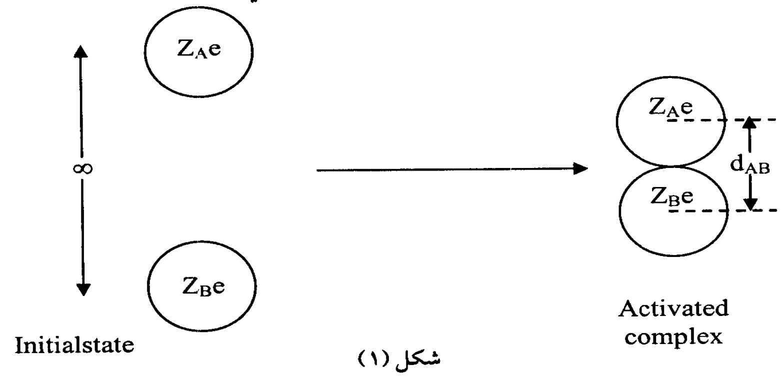
سوف يُختار إجراء لاستنتاج التغير في الطاقة الحرة بدءًا من الحالة الابتدائية للتفاعل إلى تكوين المتراكب النشط، فطبقًا لنظرية المعدل المطلق نجد أن ثابت المعدل يتعلق بالطاقة الحرة للتنشيط بهذه العلاقة :

$$k_r = \frac{KT}{h} e^{\Delta G_*/RT} \qquad -1$$

حيث k_r - ثابت المعدل ، k - ثابت بولتزمان، h - ثابت بلانك ، G^* - الطاقة الحرة للتنشيط، R - الثابت العام للغازات ، T - درجة الحرارة المطلقة . التفاعل الكهروإستاتيكي له دور مهم للمساهمة في الطاقة الحرة للتنشيط في حالة التفاعل بين الأيونات، كما أن العديد من المعالجات النظرية المختلفة ممكنة للتفاعلات الكهروإستاتيكية وأبسط هذه الأنواع سوف نتناولها هنا، وهي أن الأيونات المشحونة تعد كروية الشكل ذات تأثير حث ، والمذيب له ثابت عزل (∈) dielectric constant ، بعض التحسينات لهذه النظريات تؤثر في عدة طرق ، وذلك بواسطة الأخذ في عملية تغير ثابت العزل مع تغير القوة الأيونية، ولسوء الحظ أن هذه المعالجة فيها بعد معقدة ولا تعطي استنتاج واضح وصريح.

وتؤكد الطريقة الموضوعية بأن الزيادة في الطاقة الحرة بدءًا من الحالة الابتدائية للتفاعل إلى الحالة النشطة تكون مختلفة مع نظرية الصدمات المقربة، وطبقا للثاني وهو بالنسبة لتردد الصدمات ما هو إلا أحد نواتج تفاعل الكهربية الساكنة وطريقة المعدل المطلق مرنة عن نظرية الصدمات في هذه الحالة، وعليه فإن تركيب المتراكب النشط يمكن أن يصاغ بعدة طرق، بالأخذ في الاعتبار إعطاء تفصيل عمليات الحدوث، ففي العمليات البسيطة، حيث جزيئات التفاعل تقترب مع بعضها وتظل مستقلة في الحالة النشطة، عندها تكون النظريتان متكافئتان.

أبسط المواضع التي يكون فيها تواجد وهو حدوث تفاعل بين أيونين في المحلول كما في الشكل (١). حيث يلاحظ أن الجزيئات المتفاعلة موجودة على هيئة كروية ذات تأثير حيث أنصاف الأقطار (r_A) , (r_B) والشحنات (Z_Ae) , (Z_Be) حيث e – الشحنة الإلكترونية (شحنة الإلكترون)، Z_A , Z_B . تبين العدد الكلي (الموجب أو السالب) على



شكل (١)

شكل توضيحي لتفاعل بين أيونين لهما شحنة Z_Ae , Z_Be في وسط له ثابت عزل $\in$.

وهذا ما يعرف بنموذج (douple-sphere)

الأيون. مبدئيا الأيونات على مسافات يمكن أن تكون نهائية واحد عن الآخر، وعند الحالة النشطة (بمعنى أيضا لا يوجد شحنة مؤثرة بينهما) وعند مسافة مقدارها d_{AB} وهي تمثل مجموع أنصاف الأقطار بمقدار (X) فإن القوة المؤثرة بينهما تكون متساوية.

$$F = \frac{Z_A Z_B e^2}{\in X^2} \qquad -2$$

حيث (X) – المسافة ، ∈ – ثابت العزل. والشغل الذي يجب بذله ليتحرك واحـد إلى الآخر بمسافة قدرها dX هي:

$$dw = -\frac{Z_A Z_B e^2}{\in X^2} dX \qquad -3$$

الإشارة السالب تبين أن المسافة بالتناقص لتبين أن هذه العملية هي إحـضار الأيـون بقرب من الأيون الآخر ونقل المسافة بالمقدار dX . إذ الشغل الذي بـذل بتحـرك الأيـون من مسافة ابتدائية (نهائية) إلى مسافة مقدارها d_{AB} هي:

$$w = -\int_{\infty}^{d} AB \frac{Z_A Z_B e^2}{\in X^2} dX = -\frac{Z_A Z_B e^2}{\in} \int_{\infty}^{d} AB \frac{dX}{X^2} \qquad -4$$

$$= \frac{Z_A Z_B e^2}{\in d_{AB}} \qquad -5$$

فلو أن الإشارة على الأيونات واحدة، فإن الشغل المبذول يصبح موجبـاً، والعكـس مع اختلاف الإشارة، هذا الشغل المبذول مساويا بإسـهام الكهربائيـة الـساكنة للتغـير في الطاقة الحرة الداخلة في عملية تحرك الأيون تجاه الأيون آخر.

بالإضافة إلى الكهربيـة الـساكنة المـساعدة لا يوجـد حـث كهـربي سـاكن للمقـدار $\Delta G^{\neq}_{n.e.s}$. ويمكن كتابة الطاقة الحرة للتنشيط لكل جزئ على هذه الصورة.

n.e.s = non-electrostatic

$$\frac{\Delta G^{\neq}}{N} = \frac{\Delta G^{\neq} n.e.s}{N} + \frac{Z_A Z_B e^2}{\in d_{AB}} \qquad -6$$

وبإدخال هذه المعادلة في المعادلة رقم (1) تعطي:

$$k_r = \frac{KT}{h} e^{-\Delta G^{\neq}_{n.e.s} / RT} \quad e^{-Z_A Z_B e^2 / \in d_{AB} KT} \qquad -7$$

وبأخذ لوغاريتم هذه المعادلة:

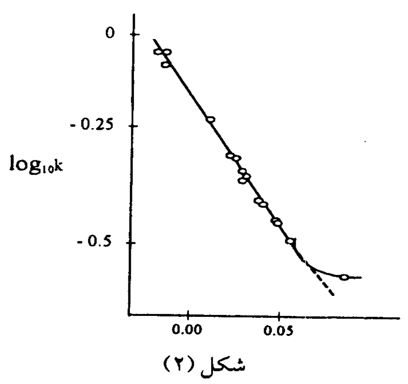
$$\ln k = \ln \frac{KT}{H} e^{-\Delta G^{\neq} n.e.s / RT} - \frac{Z_A Z_B e^2}{\in d_{AB} KT} \qquad -8$$

ويمكن تبسيط هذه المعادلة على هذا النحو:

$$\ln k = \ln k_o - \frac{Z_A Z_B e^2}{\in d_{AB} KT} \qquad -9$$

والقيمة (k_o) تمثل ثابت المعدل ويمكن أن نعرفها «عندما يكون ثابت العزل للوسط لا نهائي»، وعندها الشق الأخير من المعادلة (9) يصبح صفراً.

وتعطي المعادلة (9) معلومة وهي عند أخذ لوغاريتم ثابت المعدل للتفاعل بين الأيونات مقابل مقلوب ثابت العزل ($\in$) dielectric constant تعطي خطاً مستقيماً. وقد أخذت عدة تفاعلات مختلفة، وخصوصا بإجراء هذه التفاعلات في أوساط مختلفة مع تغير ثابت العزل، وعلى العموم هذه العلاقات تعطي تقريباً جيداً، وبالرغم من وجود انحراف خطير عند ثابت عزل صغير جدا. بعض الأمثلة من هذه الاختبارات للمعادلة (9) في الشكل (2) . وكذلك يمكن تفسير هذا الانحراف أو هذا الحيود عن الخط المستقيم الذي يعود إلى قصور التقريب البسيط الداخل في اشتقاق المعادلة (9) . وفي بعض الحالات إلى تغير في ميكانيزم التفاعل مع تغير المذيب.



شكل (٢)

رسم يبين التفاعل بين أيونات بروموأسيتات وثيوكبريتات في محلول مائي

باستخدام المعادلة (9) (Z_B Z_A) تعطي ميل مساويا (2) لأنصاف أقطار d_{AB} مساوية $6A^o$

كما أن الميل الناتج من رسم العلاقة ($\ln k$) مقابل ($^1/_\in$) في العلاقة (9) مساويا للقيمة $Z_AZ_Be^2/d_{AB}KT$. كما أن جميع الحدود في هذا التعبير معلومة ما عدا القيمة d_{AB} ويمكن حساب (d_{AB}) من المنحنى في التجارب العملية والتي يمكن إجرائها في عدة حالات عند عدة تركيزات مختلفة، وبالتالي يمكن تعينها، وهذه القيمة في حدود عدد بسيط من الأنجستروم Angstroms والتي تبدو معقولة.

معامل التردد
Frequency factors

المعالجة أو المحاولة السابقة يمكن أن تؤخذ وتمتـد لتعطـي تفـسيراً لقـيم معـاملات التردد لهذا النوع من التفاعلات، ومساهمة الكهربية الساكنة في الطاقة الحرة للتنشيط لكل مول يمكن إيجادها بهذه العلاقة:

$$\Delta S^{*}_{e.s} = \frac{N_{Z_A Z_B} e^2}{\in d_{AB}} \qquad -10$$

والعلاقة الثيرموديناميكية العامـة بـين الإنـتروبي والطاقـة الحـرة أيـضا توجـد بهـذه العلاقة:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \qquad -11$$

ولهذا فمساهمة الإنتروبي لطاقة الإنتروبي هي:

$$\Delta S^{*}_{e.s} = -\left(\frac{\partial \Delta G^{*}}{\partial T}\right)_P \qquad -12$$

القيم فقط في المعادلة (10) تبين أن الحرارة متعلقة بثابت العزل ∈ ، ولهذا نجـد أن S قيمة الإنتروبي:

$$\Delta S^{*}_{e.s} = \frac{N_{Z_A Z_B} e^2}{\in^2 d_{AB}}\left(\frac{\partial \in}{\partial T}\right)_P \qquad -13$$

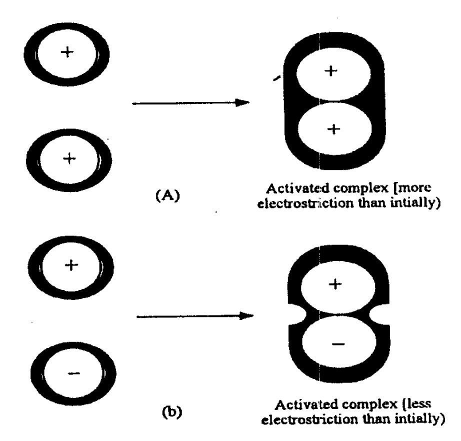
$$\Delta S^{*}_{e.s} = \frac{N_{Z_A Z_B} e^2}{\in^2 d_{AB}}\left(\frac{\partial \ln \in}{\partial T}\right)_P \qquad -14$$

ففي المحاليل المائية (∈) حوالي (80) والمقدار ($d\ \ln \in/\partial T$) يظـل ثابـت 0.0046 – على مدار واسع لـدرجات الحـرارة. فلـو أخـذنا المقـدار (d_{AB}) بالقيمـة والتـي تـساوي (2×10^{-8}cm) فمن العلاقة (14) نجد:

$$\Delta S^{\neq}_{e.s} \cong -10 Z_A Z_B \qquad -15$$

وطبقا لهذا نجد أن إنتروبي التنشيط في المحلول المائي يقل ١٠ وحدات لكل وحدة للشق $Z_A Z_B$. علاوة على ذلك، معامل التردد يتناسب مع $e^{\Delta S \pm / R}$ ، حيث يساوي $e^{\Delta S \pm / 2.39 R}$ أو $e^{\Delta S \pm / 4.57}$ ولهذا يجب أن يقل معامل التردد بالمقدار $10^{10 / 4.57}$ أو بالقيمة 10^2 ، لكل وحدة للشق $Z_A Z_B$. جدول (٣) يبين مثل هذه العلاقات بصورة تقريبية جيدة – المبين في صفحة (11) .

والصورة الفيزيائية يمكن تمثيلها ببساطة في الشكل (٣) ، ففي (a) والتي تمثل واقعاً مبدئيا وهو أن الجزيئات في حالة مفردة وتحمل شحنة موجبة، ويكون ناتج المتراكب النشط عبارة عن مركب وحامل لاثنين من الشحنات، وبالتالي تأخذ جزيئات المذيب الجانبية والتي تمثل أيون وتعمل على المتراكب بقوة كهرواستاتيكية مما يؤدي إلى تقليل في حرية الحركة، وهو ما يعرف بالكهربية الكابحة (electrostriction) أو بالقيد الكهربي؛ ونتيجة لذلك يحدث نقص في الإنتروبي، والنقص في الإنتروبي يصبح أكثر مع زيادة الشحنة على المتراكب.



شكل (٣)

شكل توضيحي لإنتروبي التنشيط في دور القيد الكهربي لجزيئات المذيب. الشكل (a) يبين لأيونات لها نفس نوع الشحنة، مع وجود قيد كهربي قوي في المتراكب النشط، كما يوجد نقص في الإنتروبي والحجم. (b) – يوجد قليل من القيد الكهربي في المتراكب النشط، وهذا ناشئ عن أيونات ليست لها نفس الشحنة.

وفي هذه الحالة يوجد عدد محدود في الفقد للإنتروبي عن الحالة الابتدائية، بناءً على الحقيقة أن مواد التفاعل عبارة عن أيونات، وتبعا لهذه النتيجة يوجد فقد في الإنتروبي مع تكوين المتراكب النشط.

وفي الشكل (b) الأيونات الابتدائية التي تحمل شحنات مختلفة الإشارة، يكون ناتج المتراكب النشط حامل لشحنة أقل وأقل من مجموع شحنات الجزيئات المتفاعلة، وتكون النتيجة نقصاً في القيد الكهربي (electrosriction) مع تكوين المتراكب النشط مع زيادة في الانتروبي. وسوف نلاحظ فيما بعد أن التغير للحجم مرتبط مع تغير في الإنتروبي.

نماذج بديلة An Alternative Model

يظهر اختلاف بسيط في العلاقات عند استخدام علاقات مختلفة في البدائل للمتراكب النشط. ففي المعالجة التي تصف المتراكب النشط على أنه يأخذ شكل فقط زوج كروي، وأصل الشحنات الموجودة ماكثة على مراكز الأجسام الكروية ومنفصلين بالمسافة (d_{AB}) [مجموع أنصاف الأقطار – الأجسام الكروية]، ثم يحدث اندماج بين الأجسام المشحونة وفي النهاية يصبحان في حالة لجسيم واحدة، وتكون الشحنة الموجودة هي عبارة عن مجموعة الشحنتين.

ففي الحالة التي يكون فيها أحادي – الجسيم الكروي (Single-Sphere) كما هو ممثل في الشكل (4) . والتي وضعت بواسطة بورن (Born) وهذه المعالجة خاصة بالطاقة الحرة لشحن الأيون في المحلول، وهذا التعبير والخاص للعالم بورن كما يلي: نفترض جسيماً له نصف قطر (r) وشحنته الابتدائية صفراً وفي النهاية شحنة (Ze) . هذه العملية سوف تحمل بالانتقال من المسافة النهائية ويحدث زيادة بسيطة في الشحنة مساوية $ed\lambda$. حيث λ – عبارة عن حد ويتغير من (صفر) إلى (Z) – وعند أي لحظة من اللحظات يمكن كتابة الشحنة على الجسيم كما يلي λe . والزيادة في الشحنة للمسافة (X) من الأيون تكون القوة المؤثرة هي:

$$d\ F = \frac{\lambda e^2 d\lambda}{\in X^2} \qquad -16$$

والشغل المبذول الزائد للحركة من (X) وحتى (X – dX) هو:

$$d\,W = \frac{\lambda e^2 d\lambda dX}{\in X^2} \quad -17$$

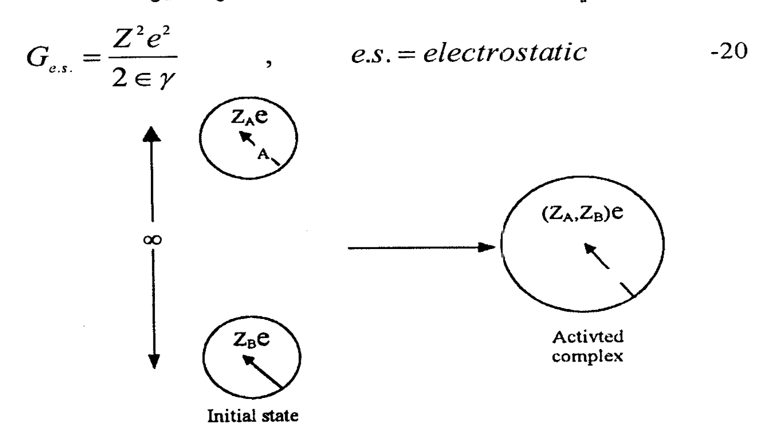
ويمكن إيجاد الشغل الكلي للشحنة بالحمل بالتكامل المزدوج. حيث (X) تتغير من مالا نهاية وحتى (γ) ، λ من صفر وحتى Z ومجموع الشغل الكلي هو:

$$W = \frac{e^2}{\in}\int_o^z \int_\infty^\gamma \frac{d\lambda dX}{X^2} \quad -18$$

$$= \frac{Z^2 e^2}{2 \in \gamma} \quad -19$$

هذا الشغل (W) هي الكهربية الساكنة المساهمة للطاقة الحرة للأيون.

$$G_{e.s.} = \frac{Z^2 e^2}{2 \in \gamma} \quad , \quad e.s. = electrostatic \quad -20$$



شكل (٤)

شكل تخطيطي يبين المتراكب النشط ذو الإطار المفرد (الواحد)

شكل (٤) الطاقة الساكنة للطاقة الحرة للأيونات المتفاعلة. والمتراكب النشط يمكن إيجاده كما يلي:

$$G_{e.s.}(A) = \frac{Z_A{}^2 e^2}{2 \in r_A} \quad - 21$$

$$G_{e.s.}(B) = \frac{Z_B^{\ 2} e^2}{2 \in r_B} \qquad -22$$

$$G_{e.s.}(\neq) = \frac{(Z_A + Z_B)^2 e^2}{2 \in r_{\neq}} \qquad -23$$

والطاقة الحرة الكهرواستاتيكية الزائدة عند تكوين المتراكب النشط هي:

$$\Delta G_{e.s.}(\neq) = \frac{Ne^2}{2 \in} \left(\frac{(Z_A + Z_B)}{r_{\neq}} - \frac{Z_A^{\ 2}}{r_A} - \frac{Z_B^{\ 2}}{r_B} \right) \qquad -24$$

وبالتشابه مع الإجراء المؤدي إلى المعادلة (9) يمكن كتابة:

$$\ln k = \ln k_o - \frac{e^2}{2 \in kT} \left(\frac{(Z_A + Z_B)^2}{r_{\neq}} - \frac{Z_A^{\ 2}}{r_A} - \frac{Z_B^{\ 2}}{r_B} \right) \qquad -25$$

فلو فرضنا [$\gamma_A = \gamma_B = \gamma_{\neq}$]. النتيجة العملية ربما تطابق بواسطة المعادلة (25) كما هو في المعادلة (9) ، كما يوجد اختيار بسيط بين المجسمين للمتراكب النشط.

ويظهر احتمال أنه يوجد تكرار لبعض الاندماج للشحنات الكهربية خلال تكوين المتراكب النشط، على الرغم من أنه لا يوجد اندماج تام في المتراكب أحادي — الجسيم.

تأثير القوة الأيونية Influence of Ionic Strength

وضعت النظرية العامة والخاصة بتأثير القوة الأيونية على معدل تفاعل الأيونات بواسطة برونستد Bronsted ، بيجيريم — Bjerrum ، كريستيانسن Christiansen ، إسكتشارد Scatchard . وبالأخص الافتراض الأخير وهو وجود مجسم محدد للمتراكب النشط في المحلول الأيوني، ولاشتقاق تعبير لتأثير القوة الأيونية على المعدل، نعتبر التفاعل التالي:

$$A + B \rightarrow X \rightarrow products$$

ففي المعالجة المعطاة بواسطة برونستد وبيجيريم بالنسبة للوسط (X) وهو المتراكب المتكون بواسطة إضافة المادة المتفاعلة (A) والمادة (B) وليس من الضروري تكوين متراكب نشط. على أي حال في تركيب الصيغة، فمن المناسب أن نشير إلى X على أنه

متراكب نشط. والأساس في هذه المعالجة هو أن معدل التفاعل يتناسب طرديا مع تركيز المتراكب النشط (X) ، وليس إلى نشاطيتها. ويكون المعدل كما يلي:

$$v = k^{-} [X] \qquad -26$$

ويكون الاتزان بين المتراكب النشط والمواد المتفاعلة والتعبير عنه كما يلي:

$$k = \frac{a_X}{a_A\ a_B} \frac{[X^{\pm}]}{[A][B]} \frac{f_X^{\pm}]}{f_A\ f_B} \qquad -27$$

حيث (a) – النشاطية ، f – معامل النشاطية ، وبدمج المعادلة (27) مع المعادلة (26) لتعطي:

$$v = k_o[A][B] \frac{f_A\ f_B}{f_X^{\pm}} \qquad -28$$

وبأخذ لوغاريتم المعادلة:

$$\log_{10} k = \log_{10} k_o + \log_{10} \frac{f_A\ f_B}{f_X^{\pm}} \qquad -29$$

وطبقا لنظرية ديباي هيكل Debye-Hukel . فإن معامل النشاطية للأيون يتعلق بالشحنة (Z) والقوة الأيونية (I) طبقا للمعادلة:

$$\log_{10} f = -QZ^2\sqrt{I} \qquad -30$$

المعامل (Q) في هذا التعبير يعطي بهذه العلاقة:

$$Q = \frac{(2\pi N)^{\frac{1}{2}} e^3}{2.303(\in kT)^{\frac{3}{2}}(1000)^{\frac{1}{2}}} \qquad -31$$

وتعين القوة الأيونية طبقا للعالم لويس G.N. Lewis بالعلاقة:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2\ C_i \qquad -32$$

حيث (Z_i) – تكافؤ الأيون ، C_i – التركيز ، المحصلة لكل الأيونات في المحلول.

وبإدخال المعادلة (30) إلى المعادلة (29) تعطي:

$$\log_{10} K = \log_{10} k_o + \log_{10} f_A + \log_1 f_B - \log_{10} f_X^{\pm} \qquad -33$$

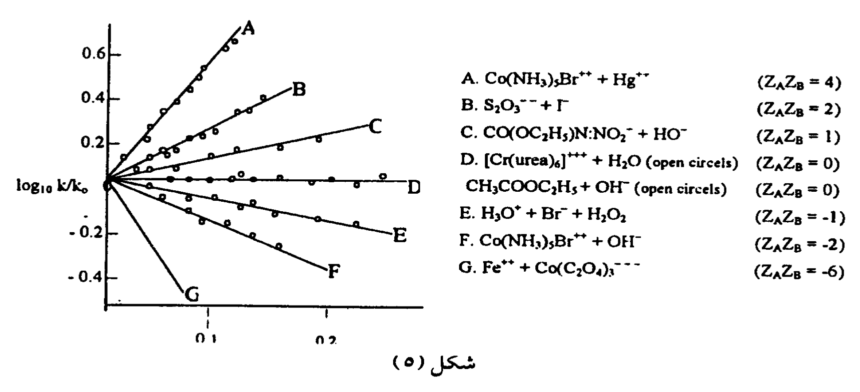
$$= \log_{10} k_o - Q\sqrt{I}[Z_A^2 + Z_B^2 - (Z_A + Z_B)^2 \qquad -34$$

$$= \log_{10} k_o + 2\ Q\ Z_A + Z_B\sqrt{I} \qquad -35$$

والقيمة (Q) – تقريبا تساوي 0.51 للمحاليل المائية عند درجة 25°C . والمعادلة (25) يمكن كتابتها:

$$\log_{10} k = \log_{10} k_o + 1.02\, Z_A + Z_B \sqrt{I} \qquad -36$$

وهذه المعادلة اختبرت عدة مرات، بواسطة برونستد-لامير La-Mer . وحديثا بواسطة دافز Davies . وإجراء التجربة هو دراسة معدل التفاعل الأيوني في أوساط مختلفة القوة الأيونية، وطبقا لذلك تعطى خطاً مستقيماً له ميل يساوي ($1.02\, Z_A Z_B$).



شكل (٥)

شكل توضيحي يبين العلاقة بين لوغاريتم (k/k_o) مقابل الجذر التربيعي للقوة الأيونية. ليعطي ميل قدره ($Z_A\, Z_B$) . للتفاعلات الآتية

وشكل (٥) يبين رسم البيانات الناتجة من تفاعلات مختلفة التركيز في القوة الأيونية ويلاحظ أن النقاط متقاربة، وكما هو مبين من أحد الأشكال لأحد هذه التفاعلات جزيئاتها متعادلة ($Z_A\ Z_B$) تكون صفراً، وعليه فإن معدل التفاعل لا يعتمد على القوة الأيونية. هذه الحقيقة كما في المثال التالي، وهو تفاعل تحلل خلات الإيثيل في وجود عامل مساعد قاعدي كما في الشكل، ولقد لوحظ أن تأثير القوة الأيونية إلى حد ما صغير.

وتمت دراسة دافز (Davies) على تطبيق المعادلة (36) للتفاعلات بين الأيونات. وقد توصل إلى نتيجة أن المعادلة (36) ساعدت في عدة تفاعلات، وقد لاحظ بعض الحيود وخصوصا عند تركيزات عالية، وأيضا فضلت معادلة ديباي – هيكل، وهذا الانحراف عن المعادلة والذي يمكن تفسيره بشكل مُرض في جزيئة تكوين الزوج الأيوني.

وفي بعض الأحيان عملية تكوين الزوج الأيون عبارة عن كهربية إستاتيكية ويمكن تطويع حد بيجيريم للزوج الأيون Bjerrum ion – pairs كما يحدث تركيب محدد لتكوين الناتج في بعض الأحيان، ويمكن أن يتأثر التجمع الأيوني بأحد الطرق الآتية:

١ – وجود اختزال في القوة الأيونية الحقيقية للمحلول.

٢ – ربما يدخل الزوج لأيون واحد أو كلا من أيونات المواد المتفاعلة أو في كلا الحالتين يوجد تغير في التفاعل الكهروإستاتيكي بين الأيونات المتفاعلة مع بعضها، وفي التفاعلات بين الأيونات متشابهة الإشارة أو الأيونات غير المتشابهة ؛ حيث يحدث تجمع للأيون النقيض للشحنة والذي يؤدي إلى تعجيل بناء على اختزال التنافر الكهروإستاتيكي.

تفاعلات ثنائية الاستقطاب
Reactions Involving Dipoles

من الدراسة السابقة التي أجريت مناقشتها على تفاعلات بين الأيونات، نتناول الآن التفاعلات التي تحتوي على أحد المواد المتفاعلة أو كليهما جزيئات ثنائية القطبية ، ويكون المتراكب النشط له عزم ثنائي القطبية. وهذه المعالجة بنيت على علاقة اشتقت بواسطة كيرك وود (Kirkwood) والتي تتعلق بالطاقة الحرة للجسيمات المشحونة، التي لها شحنة ملاصقة للجسيم عند عدة مواضع محددة وهذه المعالجة تخضع لاشتقاق معادلة خاصة بجسيم يحتوي على أيون أحادي، وبالمثل لمعادلة بورن كما أن معادلة كيرك وود تناولت ثابت العزل للوسط.

وبالنسبة لعلاقة كيرك وود التي تتكون من ثابت المعدل (k) لوسط ثابت العزل له (∈) ، (k_o) ثابت المعدل لوسط ثابت العزل لانهائي بواسطة هذه العلاقة التقريبية:

$$\ln k = \ln k_o + \frac{e^2}{2 \in kT}\left(\frac{Z_A{}^2}{r_A} + \frac{Z_B{}^2}{r_B} - \frac{(Z_A + Z_B)^2}{r_{\neq}}\right) + \frac{3}{4 \in kT}\left(\frac{\mu_A{}^2}{r_A{}^3} + \frac{\mu_B{}^2}{r_B{}^3} - \frac{\mu^2 \pm}{r^3{}_{\neq}}\right) \quad -37$$

في هذه المعادلة (r`s) أنصاف أقطار الجسيمات ، (μs`) – العزم الزاوي الكهربي – ثنائي القطبية (Dipole moment) (القصور الذاتي).

هذا التعبير كما نراه – يخضع للمعادلة (25) لو فرضنا أن العزم الزاوي يؤول للصفر، فبالنسبة للتفاعل بين الأيونات فإن الشق الأخير من المعادلة (37) . وبإدخال العزم الزاوي، وعادة يكون أقل أهمية عن الشق المتضمن للشحنات وعليه يمكن إهماله. وبالنسبة لتفاعلات بين أيونات أو جزيئات ثنائية القطبية لا تتضمن شبكة مشحونة، فالشق الثاني في المعادلة (37) سيختفي، ونتنبأ تأثير المذيب بواسطة الشق الأخير. وبالنسبة لتفاعلات بين أيون وثنائي القطبية فيجب اتخاذ كلا الشقين في المعادلة، وعلى أي حال فإن الشق الثاني من المعادلة (37) تقريبا صغير والتأثير الأساسي للمذيب إذا اعتبر سيكون الشق الأخير في المعادلة هو الأهم.

وكما هو ملاحظ أن ثابت المعدل للتفاعل يتناسب طرديا مع مقلوب ثابت العزل Dielectric constant ويعطي تعبيراً واضحاً للميل في المصطلحات الآتية، الشحنات، أنصاف الأقطار والعزم الزاوي، والعلاقة الخطية لها عدة حالات كما هو ملاحظ: حدوث حيود في بعض الحالات ويمكن توضيحها في حالة تغير الميكانيزم مع التغير في المذيب. والتحليل الكمي للمعادلة (37) صعب جدا، حيث إن هذه المعادلة تعتمد على قيم لكميات داخله في التفاعل والتي يصعب إيجادها أو تعيينها.

مثال: تتنبأ المعادلة أن لو تفاعل أجري بين جزيئات متعادلة مع تكوين متراكب نشط قطبي قوي (أي إن $\mu_{\neq}$ أكبر بكثير من μ_A أو μ_B) فيكون معدل التفاعل يعتمد على ثابت العزل الكهربي أي يزداد مع زيادة ثابت العزل الكهربي.

والمعنى الفيزيائي أو الطبيعي لهذه المعادلة وهو أنه إذا كان ثابت العزل الكهربي للوسط عالٍ فإنه يؤدي إلى وجود جسيمات لها عزم قطبي عال، ويؤدي بالتالي إلى إنتاج وسط متراكب نشط.

معامل التردد Frequency factors

التعديل لإنتروبي التنشيط الناتج من التفاعل الكهروإستاتيكي بين الجزيئات المتعادلة عادة يكون صغير تماما أو لا يذكر، ولكن التأثير المهم يمكن ظهوره أو تأثيره لو أن مواد

التفاعل أو المتراكب النشط ذات عزم زاوي عال (قصور ذاتي قطبي) dipolemoment وأفضل مثال لهذه الصورة وهو تفاعل بين ثالثي أمين tertiary amine ويوديد الكيل Alkyl iodide لتكوين متراكب ملح رباعي أمين. حيث يكون الناتج متراكب عال القطبية. كما أن الناتج المتراكب يميل إلى ارتباطه بجزيئات المذيب أكثر من جزيئات التفاعل وهذا الناتج من هذه الصورة يعطي إنتروبي التنشيط سالب الإشارة، وعليه يؤدي إلى انخفاض في معامل التردد.

ونفس هذا السلوك الواضح يمكن ملاحظته عند تحلل الإستر في وجود حمض أو قاعدة كعامل مساعد حيث الناتج من المتراكب النشط عال القطبية يعود إلى تأين مجموعة الكربونيل، وكما سبق فإن التفاعل الكهروإستاتيكي للمذيب مع المتراكب النشط يؤدي إلى انخفاض في إنتروبي التنشيط، ويعجل التفاعل بزيادة في ثابت العزل الكهربي (dielectric constant) للمذيب.

الوضع هنا يمكن تلخيصه بواسطة هذا التعبير، فلو أن تكوين المتراكب النشط يتضمن شحنات متضادة منفصلة أو تقارب شحنات متشابهة متماثلة، فيكون الناتج معامل تردد منخفض غير عادي. وفي هذه الحالة يعجل التفاعل بواسطة زيادة في ثابت العزل الكهربي، أو تفاعل من حيث تكوين المتراكب يتضمن تقارب شحنة أو انفصال شحنات متماثلة منفصلة ويكون الناتج معامل تردد عال فالتفاعل في هذه الحالة يُخفض بواسطة وسط له زيادة في ثابت العزل الكهربي.

تأثير القوة الأيونية Influence of Ionic Strength

من الواضح من المعادلة (36) والتي تبين التفاعلات بين الأيونات والجزيئات المتعادلة كما هو مبين لا تتأثر بواسطة القوة الأيونية للمحلول على أي حال: هذه المعادلة قدمت باستخدام التقريب في وجود محاليل مخففة جدا، والمعالجة طويلة وضرورية. والتقريب الجيد يعطي بمعامل النشاطية للأيون وذلك بإضافة حد إلى معادلة ديباي – هيكل Deby-Huckel. والحد (bI) المضاف بواسطة هيكل ومعادلة الأيون A يجب كتابتها كما يلي:

$$\ln f_A = QZ_A^2 \sqrt{I} + b_A I \qquad - 38$$

لو أن (B) ليست لها محصلة شحنة، فيمكن التعبير عن معامل النشاطية بهذه العلاقة التقريبية والتي أعطيت بواسطة Debye and Mc-Aulay :

$$\ln f_B = b_B I \qquad - 39$$

حيث المتراكب النشط يحمل نفس شحنة (A) ، ومعامل النشاطية بعد ذلك يعطي بالمعادلة التي تأخذ شكل (38) . وبتطابق المعادلة (38) بالمعادلة (29) لإيجاد هذه العلاقة:

$$\ln k = \ln k_o + (b_A + b_B - b_{\neq})\ I \qquad - 40$$

ومن الملاحظ أن حد ديباي – هيكل المشتمل للقوة الأيونية قد اختفى. والظاهر في التعبير لكل من (A) والمتراكب النشط فقط، وكما هو ناتج من هذا التعبير هو اشتمال الحد الذي يعطي خطاً للقوة الأيونية. وبالتتابع من المعادلة (40) نجد أن لوغاريتم ثابت المعدل للتفاعل بين أيون وجزئ متعادل يتغير مع أول أس first power للقوة الأيونية بدلا من أس الجذر التربيعي، كما وجد في التفاعلات بين الأيونات، والتأثير- على أي حال- يكون صغيراً جدًا، وهذا الاستنتاج يلاقي بعض التجارب المحتملة.

والمعادلة (40) ربما تكتب على هذه الطريقة:

$$k = k_o\ e^{bI} \qquad - 41$$

حيث (b) مساوية للحد $(b_A + b_B - b_{\pm})$ ولو أن bI صغير مقارنة بالوحدة، ربما الأس يمتد ويتسع والحد الأول فقط هو المقبول، ويكون الناتج هو:

$$k = k_o\,(\,I\ + bI)$$

حيث (b) مساوية للحد $(b_A + b_B - b_{\pm})$ ولو أن bI صغير مقارنة بالوحدة، وعليه فإن ثابت المعدل يتغير خطيا مع I تحت هذه الظروف، وهذا يمكن وجوده في بعض حالات التفاعلات، وبالربط مع المعادلة المذكورة بعالية لربما نذكر أنه لا توجد معالجة كاملة بشكل مُرض إلا لواحد فقط وهو حساب قيمة المعامل (b) في حدود التركيب البنائي للجزيئات المعتمدة، وبالحد (b_aU) الذي يظهر في التعبير لمعامل النشاطية للأيون والمقيد بواسطة هيكل على أساس أخذها في الحسبان وهو تأثير العزل المشبع، والمعالجة المبينة بواسطة استوك (Stokes) ورابنسون Rabinson . (b) – المعامل الموجود في العلاقة للجزئ المتعادل كما في المعادلة (39) والتي تناولها عديد من الباحثين، ولكن لا يزال غير ممكن لعمل تقييم لهذه القيمة. كما يوجد بوضوح كثير من الفرص لإضافة شغل أكثر في هذا المجال.

تأثير الضغط على المعدل في المحلول Influence of Pressure on rates

معلومات مهمة بشأن ميكانيزم التفاعلات في المحلول شريطة قياس معدل تفاعلاتها عند ضغوط هيدروإستاتيكية مختلفة.

دراسة هذا التأثير ما زالت أولية، وبعض هذه التجارب قد بحثت من هذا الطريق. وعلى الأشمل الناتج من دراسة الضغط يشترط وجود معلومات أكثر عن دراسة الحرارة. وأيضا نحتاج هنا إلى شغل أكثر في هذا المجال.

أوَّل من قيَّم الأساس النظري لتأثير الضغط الهيدروإستاتيكي على معدل التفاعل في عام (1951) هو فانت هوف (van't Hoff). والمعادلة هنا توضح باستخدامات تدوينات حديثة ومفهومة، والأساس النظري هنا وضع على تأثير الضغط على ثابت الاتزان، والذي يدرس أولا:

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AB$$

هذه المعادلة ذات صلة بالطاقة الحرة القياسية ΔG بهذه العلاقة:

$$\Delta G = - RT \ln K \qquad -43$$

والعلاقة الثيرموديناميكية بين الحجم والطاقة الحرة هي:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \qquad -44$$

حيث P – الضغط ، إذا

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T \qquad -45$$

ومن المعادلة (43) والمعادلة (45):

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \qquad -46$$

من هذه العلاقة ، لو تم التفاعل مع زيادة في الحجم أي إن ΔV موجبة، فإن ثابت الاتزان يقل مع زيادة الضغط، والعكس، أي إن ثابت الاتزان مرتبط بمقدار الضغط وبناءً على تغير الحجم بالموجب أو السالب. والتغير في الحجم (ΔV) الفرق بين الحجم للمواد الناتجة (V_P) وحجم المواد المتفاعلة (V_r) أي أن:

$$\Delta V = V_P - V_r \qquad -47$$

ولو ($V^{\neq}$) – حجم المتراكب النشط الذي يمكن كتابته كما يلي:

$$\Delta V = (V^{\pm} - V_r) - (V^{\pm} - V_P) \quad - 48$$

$$= \Delta V_1^{\pm} - \Delta V_{-1}^{\pm} \quad - 49$$

حيث الزيادة في الحجم مارا بالحجم الابتدائي إلى الحجم النشط، والذي يعرف بالحجم النشط الأمامي $\Delta V_1^{\pm}$: $\Delta V_{-1}^{\pm}$ – الحجم النشط للتفاعل الإنعكاسي. إذا (K) مساوية (k_1/k_{-1}) فإن المعادلة (46) يمكن كتابتها كما يلي:

$$\left(\frac{\partial \ln k_1}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln k_{-1}}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \quad - 50$$

والمعادلة (49) لتعطي:

$$\left(\frac{\partial \ln k_1}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln k_{-1}}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V_1^{\pm}}{RT} + \frac{\Delta V_{-1}^{\pm}}{RT} \quad - 51$$

وفانت هوف وضع افتراضه على أن سلوك التفاعل الأمامي يعتمد فقط على تغير الحجم بدءا من الحالة الابتدائية إلى الحالة النشطة، وهذا مكافئا لتقسيم المعادلة (51) إلى قسمين وهما:

$$\left(\frac{\partial \ln k_1}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V_1^{\pm}}{RT} \quad - 52$$

$$\left(\frac{\partial \ln k_{-1}}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V_{-1}^{\pm}}{RT} \quad - 53$$

وطبقا لنظرية المعدل المطلق، على أن ثابت المعدل (k) يتناسب مع ثابت الاتزان ($K^{\pm}$) بين الحالة الابتدائية، والحالة النشطة، بالعلاقة الآتية:

$$k_r = \frac{kT}{h} K^{*} \quad - 54$$

حيث k_r- ثابت المعدل ، k - ثابت بولتزمان، h - ثابت بلانك، T - درجة الحرارة و$K^{\pm}$ - ثابت الاتزان.

والتغير في ثابت الاتزان مع الضغط يمكن إيجاده بهذه العلاقة:

$$\left(\frac{\partial \ln k^{\pm}}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^{\pm}}{RT} \quad - 55$$

حيث $\Delta V^{\neq}$ - الحجم النشط، ومن المعادلة (54) و (55) نجد أن:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^{\pm}}{RT} \qquad - 56$$

وتتضمن هذه المعادلة أن ثابت المعدل يزداد مع زيـادة الـضغط ولـو أن $\Delta V^{\pm}$ سـالبة والتي تعني أن الحالة النشطة لها حجم صغير وأقل من الحالة الابتدائية، وعلاوة على ذلك المعادلة (56) تظهر $\Delta V^{\pm}$ المعينة من الدراسـات المعمليـة للمعـدل عنـد ضـغوط مختلفـة. عمليا، ومن الضروري استخدام ضغوط عالية لهذا الغرض، حيث إن التغـير في المعـدل أيضا صغير لإعطاء قيمة دقيقة للحجم.

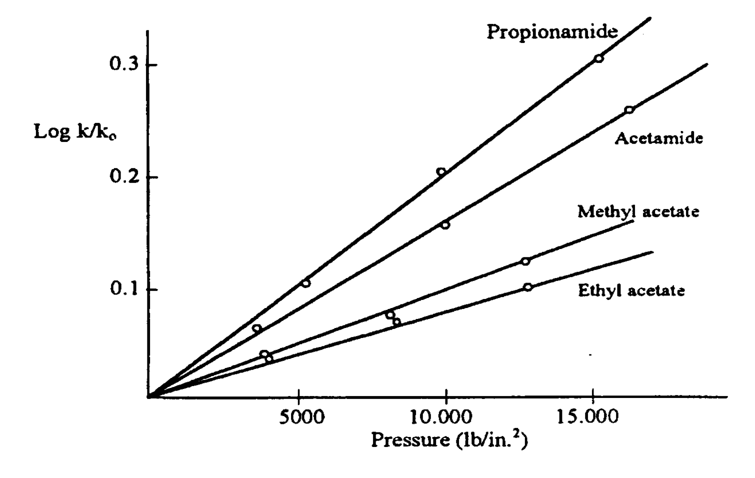
والطريقة لإيجاد $\Delta V^{\pm}$ من معدل التفاعلات عند ضغوط مختلفة، ويرسـم لوغـاريتم ثابت المعدل مقابل الضغط، ومن المعادلة (56) فإن الميل عنـد أي لحظـة أو أي قيمـة بـين الضغط يكون مساويا للمقـدار ($-V^{\pm}/RT$) أو ($-V^{\pm}/2.303RT$) باسـتخدام اللوغـاريتم العادي. في بعض الحالات مثل هذا الميل عبارة عـن خطـوط مـستقيمة، وهـذا يعنـي أن الحجم النشط لا يعتمد على الضغط، ولو أن هذا صحيح، فالمعادلة (56) يمكـن تكاملهـا لتعطي:

$$\ln k` = \ln k_o - \frac{\Delta V^{\pm}}{RT} P \qquad - 56$$

حيث k_o – ثابت التفاعل عن ضغط صفر (وهذا ما تفترضه عنـدما يكـون مـساويا للضغط الجوي). ومن رسم العلاقة ($\ln k / k_o$) مقابل P لتعطي خطاً مستقيماً مارا بنقطة الأصل. مثل هذه الخطوط المرسومة في الشكل (6) يلاحظ عدة تفاعلات لأنـواع مختلفـة باستخدام المعادلة (57)، ومن هـذا الـشكل يمكـن أن نخلـص أن $\Delta V^{\pm}$ لا تعتمـد عـلى الضغط تحت كل الظروف المدروسة. والتي تبدأ من الضغط الجوي وحتى ضغط (حوالي $20.000\ 1b/in^2$).

جدول (4) يعطي بعض الحجوم $\Delta V^{\pm}$ لعدة تفاعلات في مذيبات مختلفة وكذلك لطاقات إنتروبي $\Delta S^{\pm}$.

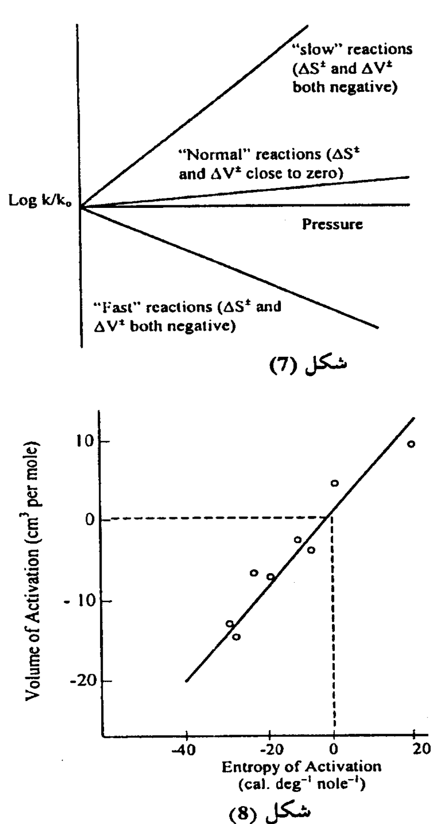
Reaction	Solvent	$\Delta V^{\neq}$ (cm^3)	$\Delta S^{\neq}$ (cal.deg. mole^{-1})
$C_o(NH_3)_5Br^{++}+OH^- \rightarrow Co(NH_3)_3OH^{++}+Br^-$	H_2O	8.5	22
$(CH_3)C_3H_5(C_6H_5)C_6H_5CH_2)N^+Br^- \rightarrow$			
$(CH_3)(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)N+C_2H_5Br$	H_2O	3.3	15
$CH_2BrCOOCH_3+S_2O_3^{--} \rightarrow CH_2(S_2O_3^-)COOCH_3+Br^-$	H_2O	3.2	6
Sucrose+$H_2O \xrightarrow{H^+}$ glucose + fructose	H_2O	2.5	8
$C_2H_3O^- + C2H5I \rightarrow C_2H_5OC_2H^5 + I^-$	C_2H_5OH	-4.1	-10
$CH_2ClCOO^- + OH^- \rightarrow CH_2OHCOO + Cl^-$	H_2O	-6.1	-12
$CH_2BrCOO^- + S_2O_2^{--} \rightarrow CH_2(S_2O_2)COO^- + Br^-$	H_2O	-4.8	-17
$CH_3CONH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + CH_3OH$	H_2O	-8.7	-10
$CH_3CONH_2 + H_2O \xrightarrow{OH^-} CH_3COOH + NH_3$	H_2O	-14.2	-34
$C_5H_5N + C_2H_5I \rightarrow C_5H_5(C_2H_5)N^+ I^-$	CH_3COCH_3	-16.8	-35
$C_6H_5CCl_2 \rightarrow C_6H_5CCl_2^+ + Cl^-$	80% C_2H_5OH	-14.5	-35



شكل (٦) توضيحي يبين تأثير الضغط لتحلل بعض الإستر ات والأميدات.

مفهوم حجم التنشيط Interpretation of Volumes of Activation

قدمت عدة تفسيرات لنظريات عن مفهوم قيم حجم التنشيط $\Delta V^{\pm}$. أولها وضح برين (Berrin) عام (1938) أن التفاعلات المدروسة بعالية مع الزمن تنقسم إلى ثلاثة أقسام، هذه الأقسام الثلاثة يختلف كل واحد منها عن الآخر في الصيغة الكيناتيكية مع تأثير الضغط. ويمكن توضيحها في الشكل (7) والتصور الحديث يمكن وصفه كما يلي:



شكل (7)

شكل (8)

١ - تفاعلات بطيئة: وهذه التفاعلات ثنائية الجزيئية لها معامل تردد بطيء غير عادي ولها إنتروبي تنشيط سالب وهذه التفاعلات تعمل بوضوح بواسطة الضغط، وطبقا للمعادلة (56) نجد أن حجم التنشيط سالب الإشارة.

٢ - تفاعلات متوسطة: هذه التفاعلات ثنائية الجزيئية ولها معامل تردد متوسط، وطاقة إنتروبي التنشيط تقترب من الصفر وهذه التفاعلات تتعجل بضغط متوسط، والتي تعني أن لها حجماً متوسطاً نشطاً سالب الإشارة.

٣ - تفاعلات سريعة: لمثل هذه التفاعلات طاقة الإنتروبي موجبة، وهذه التفاعلات تأثير الضغط عليها بالسالب والحجم في هذه الحالة موجب الإشارة. وبرسم الحجم النشط مقابل إنتروبي التنشيط لعدة تفاعلات في المحاليل المائية كما في الشكل (8).

وبوضوح ترى من الشكل أنه يعطي خطاً مستقيماً. وقد أفاد كل من إيفان وبولانى

Evans and Polanyi إلى تأثيرين مهمين مرتبطين بالحجم النشط، في المكان الأول، وربما يوجد تغير حقيقي للتركيب في الحجم لجزيئات المواد المتفاعلة بناء على المرور إلى الحالة النشطة، فبالنسبة للعمليات لجزيئات ثنائية الجزيئية دائما يؤدي إلى نقص في الحجم. ثانيا، يوجد تغير في الحجم ربما من إعادة تنظيم جزيئات المذيب. وبناء على بحوث حديثة لتفاعلات أيونية أو جزيئات قطبية قوية فقد اعتبر تأثير المذيب هو الأهم والأعم عن تأثير تركيب الحجم الأول (الابتدائي).

والنظرية في تأثير المذيب مطابقة بتوازي لنظرية طاقة التنشيط للإنتروبي، ونشرح حقيقة الربط بين الحجم وإنتروبي التنشيط. بمعنى لو حدث التفاعل بتقارب أيونات لها نفس الإشارة، أو فصل أيونات ذات إشارة مخالفة، وعلى ذلك يوجد مجال كهربي قوي وشديد، ولهذا سيؤدي إلى زيادة في تحديد الكهربية وينتج نقصاً في الحجم. وكما يوجد أيضا نقص في الإنتروبي بناء على الفقد في حرية جزيئات المذيب. والعكس لو ضعف المجال الكهربي بناءً على متراكب نشط من (أيونات بإشارة مخالفة مع بعضهما) سوف يوجد تحرر بعض جزيئات المذيب وسيكون كلاً من الحجم وطاقة التنشيط للإنتروبي بقيمة موجبة. مَراجع لهذه التفاعلات سُجلت في جدول (4) والذي يبين كل هذه النتائج والتي شرحت كميا بناءً على هذه القاعدة. وأيضا كل هذه الاستنتاجات في جدول (5) والذي يبين الأنواع الثلاثة الرئيسية للتأثير الضغط على التفاعل.

جدول (٥)

Classification	Ionic character	Examples	Volume of activation	Entropy activation
"Slow"	Formation of opposite charges, or approach of like charges	Reactions between ions of same sign, ester hydrolyses, eserifications, Menschutkin reactions, unimolecular solvolyses	Large negative	Large negative
"Normal"	Electrostatic effects unimportant	Negative ion replacement	Small negative	Small negative
"Fast"	Approach of opposite charges, or spreading of charges	Revers Menschutkin reactions, reactions between ions of opposite sign	Positive	Positive

وحديثاً تناول هالي Whalley ناتج دراسات الضغط وذلك للوصول لمكانيكية التفاعل. وقد رأى أن الحجم النشط هو المسئول عن اقتراح نوع التفاعل المراد بحثه أكثر

من طاقة الإنتروبي للتنشيط. حيث إن طاقة الإنتروبي لها علاقة بعوامل منها فقد أربطة التفاعل، بينما الحجم يعتمد أساسا على الكهربية الدقيقة أكثر من أي تأثير آخر. ولهذا فإن تغير الحجم يعد ثابتاً لنوع معين من التفاعل عن الإنتروبي، وبالتالي يكون قد أدى إلى ملخصاً للعملية التي تسير بها التفاعلات أو شرح واف عن ماهية سير التفاعل.

تأثير الاستبدال Substituent effects

لنتخذ معلومات حول ميكانيكية بعض التفاعلات في المحاليل لبرهنة بعض التفاعلات والتي يوجد بها استبدالات مختلفة في جزيئات التفاعل، ويمكن القول، بأن دراسة كيناتيكية لتحلل بنزوات الميثيل كمثال والذي يحتوي على عدة مجموعات مختلفة، NO_2, CH_3^-, Cl في المواضع المختلفة الآتية مثل الأرثو، الميتا والبارا، وتأثير مثل هذه المواضع على المعدل أو معامل التردد وطاقة التنشيط التي يمكن أن تقود لزيادة فهم تفصيلي للميكانيكية الجزيئية. ويتعلق موضوع فيزيائية الكيمياء العضوية لفهم مشاكل من هذا النوع، ولتؤكد على الصورة الحركية للتفاعلات التي يتناولها وسير كيفية التفاعلات.

توجد استبدالات لها تأثير على معدل التفاعلات الكيميائية في المشاركة بواسطة ارتحال الكثافة الإلكترونية، بعض من أنواع هذه التفاعلات تحث بواسطة زيادة الكثافة الإلكترونية في عدة مواضع، وهذه الاستبدالات لها تأثير في زيادة معدل التفاعل. وكمثال لهذا النوع، تفاعل بين البيريدين ويوديد الميثيل.

$$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - CH_3 + I \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{N} - CH_3 + I^-$$

حيث ذرة النتروجين تعمل هجوماً محباً للنواة على ذرة الكربون ليوديد الميثيل، ومعدل التفاعل سوف يزداد بواسطة إضافة الاستبدال الذي يزيد الكثافة الإلكترونية على الذرة المجاورة لذرة النتروجين. ومجاميع الاستبدال التي لها صفة طاردة للإلكترونات مثل يوديد الميثيل، والتي تدخل هذه الكثافة إلى مجموعة البيريدين وعليه فإن ذرة النتروجين تزيد من معدل التفاعل.

وتمت دراسات على تأثير موضع الميتا والبارا على معدل التفاعل والمرتبطة مع بعض الشواهد. حيث يوجد تأثيران مختلفان بناءً على هذه الشواهد وهما:

1- The Inductive or polar effect ١- التأثير الحثي أو التأثر القطبي

هو إزاحة إلكترونية تنتقل على طول سلسلة الذرات بدون إعادة تنظيم للأربطة الكيميائية في الجزيء، والاستبدال لمجموعة الميثيل في حلقة البيريدين كمثال، تدخل إزاحة إلكترونية إلى ذرة النتروجين من مجموعة الميثيل، كما أن التأثير الحثي للمجموعة ينهار بسرعة بالبعد عن المصدر.

2- The Electromeric or Resonance effect ٢-التأثير الرنيني

يوجد عدة أنواع ذات تركيبات إلكترونية لجزئيات موجودة في حالة رنين بين تركيبين محددين، يحدث هذا عندما يوجد رابطة مزدوجة مثال كلوروبنزين: فحالات الرنين مكونة لهذه الأشكال.



وكما هو واضح من التركيب السابق لمركب الكلوروبنزين أن الكثافة الإلكترونية في موضعين وهما الأورثوا والبارا.

جدول (6) : تأثير المجاميع الاستبدالية

Substituent	Inductive (polar) effect	Electromeric (resonance) effect
CH_3, C_2H_5, etc.	+	+
COO^-	+	0
O^-	+	+
O^+R_2	-	0
NR_3^+	-	0
NO_2	-	-
NR_2	-	+
F	-	+
Cl	-	+
Br	-	+
I	-	+
OH	-	+
COOH	-	-
COOR	-	-

جدول (6) : يبين ويعطي اتجاه تأثير لبعض المجموعات العامة. كما أن بعض الباحثين وخصوصا من المدرسة الإنجليزية مثل س.ك. إنجولد، روبنسون وغيرهم (C.K.Ingold, R.Robinson) وضعوا علاقة محددة بين المؤثرات الدائمة والتي لها دور فعال خلال التفاعل. وقد استخدموا الشق (الحثي) – "Inductive" للتأثير الدائم، ويشير إلى التأثير الذي يواكب خلال عملية التفاعل الكيميائي أو ما يعرف بتأثير Inductomeric

(التأثير الدائم)، عن electromeric (بالتأثير غير الدائم أو المؤقت). ومن هذا المنطلق فإن نظرية المتراكب النشط activated complex theory يمكن أن نقول: إن تأثير الحركية يعتمد على الفرق في المجموعات المستبدلة في الحالة النشطة وبين الحالة الابتدائية.

العلاقة الخطية للطاقة الحرة Linear Free-Energy Relationship

تناولت عدة علاقات توضيح للارتباط مع تأثير عملية الاستبدال على ثابت المعدل للتفاعل، وإحدى هذه المسائل افترضت بواسطة هامت Hammett التي تتعلق بثابت الاتزان وثابت المعدل لتفاعلات الاستبدال للمواضع في الميتا والبار لمشتقات البنزين. وبناءً لعلاقة هامت Hammett relationship ثابت الاتزان ومعدل التفاعل المتلازمان للتفاعل لأي من أحد المركبات يمكن تعينها من قيم عملية الاستبدال للمركب الأصلي parent compound لو علمنا بهذين الحدين وهما (ρ , σ). وبالتالي فالمعادلة الخاصة بثابت التفاعل هي:

$$\text{Log } k = \log k_o + \sigma\rho \qquad - 58$$

حيث k_o – ثابت التفاعل للمركب الأصلي، وبالنسبة لثابت الاتزان:

$$\text{Log } K = \log K_o + \sigma\rho \qquad - 59$$

لهذين الثابتين (σ) تعتمد فقط على الاستبدال، بينما (ρ) ثابت للتفاعل وتتغير مع تغير التفاعل وعلى العوامل الخارجية. وتختار قيمة الوحدة للثابت (ρ) على الأحوط لثابت الاتزان لتأين حمض البنزويك في الوسط المائي وبديل حمض البنزويك، وهذا يعني أن (ρ) ما هي إلا لوغاريتم بالنسبة لثابت تأين بديل حمض البنزويك وبين حمض البنزويك ذاته، وباستخدام قيم (σ) المعينة في هذا السبيل فإن قيمة (ρ) لأي تفاعل آخر يمكن تعينها، ويمكن تطبيق معادلة هامت بدون أخطاء أو توجد أخطاء صغيرة لا تذكر على عدد من التفاعلات، وكذلك بالنسبة لمثل هذه الثوابت المتنبأة من العدد الصغيرة لقيم (σ) ، (ρ). جدول (7) الذي يبين قيم مختارة لثوابت البديل . substituent constant ، وجدول (8) يعطي بعض ثوابت تفاعلات لكل من المعدل والاتزان. ومن الواضح ملاحظة أن البديل الموجب لقيم (σ) ما هو إلا جاذب إلكتروني قوي عن الأيدروجين، والعكس سالب القيمة (σ) جاذب إلكتروني ضعيف (أو نافز إلكتروني قوي جدًا) عن الأيدروجين من حلقة البنزين والعكس بالنسبة لتفاعل له (ρ) قيمة موجبة فإن هذا التفاعل يساعد

الإلكترون للسحب من حلقة البنزين، وبينما التفاعل له (ρ) سالبة القيمة فإنه يعاق بواسطة سحب الإلكترون.

جدول (7): ثوابت الاستبدال

Group	Substituent constant	
	Meta	Para
CH_2	-0.07	-0.17
C_2H_5	-0.04	- 0.15
OH	+0.00	-0.46
OCH_3	+0.12	-0.27
Cl	+0.37	0.23
NO_2	+0.71	0.78
$N(CH_3)_3^+$	+0.91	0.86

جدول (8): ثوابت التفاعلات

Reaction	Reaction constant
Ionization of benzoic acids in H_2O (eq.)	1.000
Ionization of phenols in H_2O (eq.)	2.113
Alkaline hydrolysis of methyl benzoates in 60% acetone (rate)	2.460
Acid hydrolysis of ethyl benzoates in 60% ethanol (rate)	0.144
Benzoylation of aromatic amines in benzene (rate)	-2.781

وصحة علاقة هامت تكون مرادفة لوجود العلاقة الخطية بين الطاقة الحرة للتنشيط أو لعدة تفاعلات مختلفة. كما نرى ما يلي:

علاقة ثابت المعدل (k_r) بالطاقة الحرة للتنشيط هي:

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G\pm/RT} \qquad - 60$$

وبأخذ اللوغاريتم نحصل على:

$$\log k_r = \log \frac{kT}{h} - \frac{\Delta G^{\pm}}{RT} \qquad - 61$$

ومن العلاقة (58) يمكن أن تكتب كما يلي:

$$-\frac{\Delta G^{\pm}}{RT} = \frac{\Delta G_O^{\pm}}{RT} + \sigma\rho \qquad - 62$$

حيث إن $\Delta G_O^{\pm}$ طاقة التنشيط لتفاعل بدون إدخال استبدال أو (للمركب الأصلي بدون أي مجاميع استبدال). المعادلة (62) تكافئ المعادلة.

$$\Delta G^{\pm} = \Delta G_O^{\pm} - RT\ \sigma\rho \qquad - 63$$

وتطبق هذه المعادلة لأي تفاعلات خاصة في وجود مواد متفاعلة لها سلسلة استبدالات. والتفاعل الثاني له ثابت تفاعل $\rho`$.

$$\Delta G^{`\pm} = \Delta G`_O^{\pm} - RT\ \sigma\rho^{-} \qquad - 64$$

وبالقسمة على (ρ^{-}, ρ) في المعادلتين (63) , (64)

$$-\frac{\Delta G^{\pm}}{\rho} = -\frac{\Delta G_{o}^{\pm}}{\rho} + R\,T\sigma \qquad - 65$$

$$-\frac{\Delta G^{`\pm}}{\rho^{`}} = -\frac{\Delta G^{`\pm}_{o}}{\rho^{`}} + R\,T\sigma \qquad - 66$$

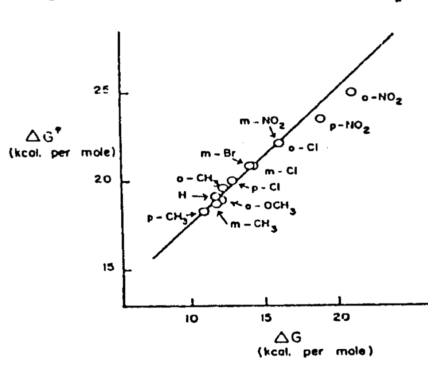
وبالطرح نحصل على:

$$\frac{\Delta G^{\pm}}{\rho} - \frac{\Delta G^{`\pm}_{o}}{\rho^{-}} = \frac{\Delta G_{o}^{\pm}}{\rho} - \frac{\Delta G^{`\pm}_{o}}{\rho^{-}} \qquad - 67$$

والتي يمكن كتابتها كما يلي:

$$\Delta G^{\pm} \frac{\rho}{\rho^{`}} \quad \Delta G^{`\pm} = \text{Constant} \qquad - 68$$

هذه العلاقة تؤكد ولغيرها من التفاعلات وهي علاقة خطية تطبق للطاقة الحرة على التفاعلات ومثل هـذه العلاقـات يمكـن أن نراهـا في شـكل (9) – العلاقـات الخطيـة لعلاقة الطاقة الحرة).



شكل (9)

العلاقة الخطية لبنزلة استبدال الأنيلين مقابل الطاقة الحرة لتكسير الأنيلين

العلاقة الترابطية كما نرى لا تطبـق كـما يجـب في بعـض الأمثلـة، وفي مثـل هـذه التفاعلات المختلفة. وهذه العلاقة الخطية لا تطبق عـلى طـول الخـط أو ضـعيفة التطبيـق لموضوع الأورثو. والسبب ليس فقـط عـدم تأثير تجـاذب إلكـترون أو تنـافر إلكـترون ولكن وجود إعاقـة المجموعـات الجانبيـة (Steric) مثل هذه المجموعات الجانبية لهـا تأثير على خفـض معـدل التفاعـل والـذي يعرف Steric hindrance .

The Taft equation معادلة تافت

لا تطبق معادلة هامت جيدا لتفاعلات المركبات الاليفاتية (خطية) ، لأنه يوجد بعض المؤثرات بين المجموعة الفعالة وبين المجموعات الاستبدالية (البديلة)، لأجل ذلك اقترح تافت (Taft) علاقة للمركبات الاليفاتية بشكل مقبول، ومن المثير أو المدهش أن علاقة تافت من الوهلة الأولى أنها تشبه معادلة هامت. ومعادلة تافت هي:

$$\log k = \log k_o + \sigma^* \rho^* \qquad -69$$

حيث k – ثابت معدل أو ثابت الاتزان خاصة لسلسلة من التفاعلات، k_o - ثابت معدل أو ثابت الاتزان للمركبات الأصلية (parent compound) (عادة لمركب الميثيل)، ρ^* – ثابت التفاعلات، تشبه هامت ρ ، و σ^* – (ثابت المجموعة القطبية البديلة). هذا الثابت القبطبي σ^* – مقياس لقدرة الجذب الإلكترون للاستبدال، ومن الظاهر أن التأثير قطبي مجرد (حث) وينتقل فقط خلال السلسلة الاليفاتية.

ويختلف الثابت σ عن الثابت σ^* الذي لا يظهر في شق ثابت التفكك. بناءً على الاقتراح المقدم بواسطة إنجولد (Ingold) ، ولقد توصل تافت للقيمة σ^*للمجموعات البديلة بواسطة اختيار إستر له استبدال في الوضع ألفا (alpha) لمجموعة الكربونيل، وقارن ثوابت المعدل للحمض والقاعدة في عملية التحلل لهذا الإستر . وتحديد الحد σ^* بالعلاقة:

$$\sigma^* = \frac{1}{2.5}\left[\log\left(\frac{k}{k_o}\right)_{basic} - \log\left(\frac{k}{k_o}\right)_{acidic}\right] \qquad -70$$

الحد (2.5) – قيمة اعتبارية وتوضع تقريبية بنفس التدريج القياس كما في قيم (σ) – هامت.

والمفهوم لقيم σ^*كما يلي: كما نرى من جدول (8) أن قيمة ρ عالية لتحلل إستر حمض البنزويك – في وجود عامل حفز قاعدي، بينما في الحفز الحمضي تكون القيمة صغيرة، وهذا يعني أن معدل التحلل للإستر في الوسط القاعدي حساس جدا للبديل (المجموعات البديلة)، والعكس بالنسبة للوسط الحمضي لا يتأثر للمجموعات البديلة. وعلى أي حال فمعدل التفاعل للتحلل في المركبات العضوية للإسترات يتأثر بشدة، حيث Steric hindrance له دور مهم في الإستر ات الاليفاتية ومن المفترض أن التأثير الحثي

والرنين يمكن إهمالها في هذا التفاعل، كما هو الحال في السلسلة الأروماتية، وتبعا لذلك نجد أن العلاقة النسبية k/k_o لعملية تحلل المواد العضوية الاليفاتية في الوسط الحمض ما هي إلا مقياس لتأثير الإعاقة للاستبدال (المجموعات البديلة). وعموما فالمتراكب النشط (الوسطي) المتكون في حالة العامل الحفاز الحمض أو القاعدي متشابه، والاختلاف فقط في وجود إضافة البروتون في حالة الحمض (اثنان من البروتون).

$$R-\overset{O^-}{\underset{O\,(H)(H)}{C^+}}\cdots O^+(H)(R`) \qquad\qquad R-\overset{O^-}{\underset{O\,H}{C}}\cdots O(R`)$$

وقد اقترح تافت هذا التأثير في هذين النوعين لعملية التحلل (الاعاقة) كلاً منهما شبيه بالآخر. ففي حالة الحفز القاعدي لتفاعل التحلل نجد أن كلا من التأثير الحثي والإعاقة (steric) لها أهمية في هذه الحالة. والعلاقة النسبية (k/k_o) للتحلل في الوسط القاعدي ما هي إلا مقياس لكلا التأثيرين. ويتبع ذلك أن التفسير للطاقة الحرة للتنشيط الناتجة عن تأثير الإعاقة فقط تتناسب مع $\log(k/k_o)_{acid}$، والنسبة تتناسب مع $\log(k/k_o)_{base}$ للتأثيرين وهما التأثير الحثي lnductvie effect ، وتأثير الإعاقة Steric hindrance . والفرق حينئذ هو قياس للتأثير الحثي فقط (lnductive effect) ، كما هو مدون في معادلة تافت (70) بعض القيم للثابت σ^* من معادلة تافت في جدول

جدول (9)

ثابت (σ^*) لتافت

قيم قطبية

Group	σ^*
CH_3	0.00
C_2H_5	– 0.10
i-C_3H_7	– 0.19
i-C_4H_9	– 0.30
H	0.49
C_6H_5	0.60
$C_6H_5CH_2$	0.22
CH_3CO	1.65
Cl_3C	2.65

جدول (10)

ثابت ρ^* لتافت لبعض التفاعلات

Reaction	ρ^*
$RCOOH = H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H^2O+$ (eq.)	1.72
$RCH_2OH + H_2SO_4 \longrightarrow RCH_2-OSO_3H + H_2O$ (rate)	4.60
$C_6H_5COCHR_2 + Br_2 \xrightarrow{OH^-} C_6H_5COCR_2Br + Br^-$ (rate)	1.59
$RCH-CH_2$ (O) $+ H_2O \xrightarrow{HClO_4} RCHOHCH_3$ (rate)	-1.83

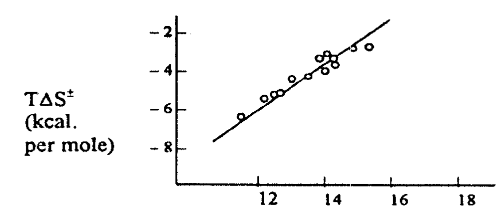
(9) ، والثابت ρ^* في جدول (10) ، وكما هو ملاحظ من المعادلة قيمة موجبة للثابت ρ^* – تدل على أن التفاعل يتم بسهولة بوساطة سحب إلكترون.

علاقات الطاقة الحرة الخطية مثل ما هو في علاقات هامت وتافت يمكن دراستها في بعض الأحيان بناء على أساس الافتراض الموجود في العلاقة بين الطاقة النشطة وطاقة التفاعل، حيث الإنتروبي يظل ثابتاً خلال السلسلة المتجانسة، وعلى أي حال لا يوجد قاعدة لهذه الرؤية، لكن الآن أصبح واضحا أن الطاقات الحرة لها دوال بسيطة من الطاقات (التنشيطية)، وهي ذات حساسية عالية للعوامل الخارجية، مثل هذه العوامل تأثرها بالمذيب. هناك حالات معلومة الآن من حيث الطاقات الحرة تعطي لها علاقات خطية وتظهر إضافية، بينما مقارنة مع تغير الطاقة والانثالبي لا تظهر هذه العلاقة الخطية، والسبب في ذلك يعود إلى إجراء عمليات التفاعل في المحاليل والخاصة بالحرارة والإنتروبي أن يحدث تعويضاً من واحد لآخر، ولهذا فالتغير في الطاقة الحرة صغير جدا. ويمكن تفسير ذلك بشيء من التفصيل.

ولقد وجدت عدة اقتراحات، منها برسم المقدار $T\Delta S^{\pm}$ مقابل $\Delta H^{\pm}$ تعطي خطاً مستقيماً أحادي الميل تقريبا. هذا ما جاء في كثير من دراسة بعض التفاعلات في المحاليل، وكذلك بالنسبة للتفاعلات المتجانسة – المتماثلة والتي يدخل في مكونات المواد المتفاعلة مجموعات بديلة. مثال لمثل هذه التفاعلات كما نرى في شكل (10) .

وبما أن الطاقة الحرة للتنشيط $\Delta G^{\pm}$ مساوية $(\Delta H^{\pm} - T\Delta S^{\pm})$، ويتبعه لو أنه يوجد علاقة خطية بين $\Delta H^{\pm}$ و $T\Delta S^{\pm}$ بميل مساوي للوحدة، ولا يوجد أيضا تغير في الطاقة الحرة $\Delta G^{\pm}$. وهي علاقة تقريبية لنفس النوع وهذا يعني أن $\Delta G^{\pm}$ اعتمادها على المذيب أو المجموعات البديلة صغير جدا عن $\Delta H^{\pm}$ و $T\Delta S^{\pm}$ – وكثيرا ما توجد علاقات ثيرموديناميكية بين كل من الانثالبي ΔH والشق $T\Delta S$ لكل عمليات التفاعل في المحاليل، وعملية توضيح التعويض بين $\Delta H^{\pm}$ ، $T\Delta S^{\pm}$ يجب ألا تكون واحد في تطبيقها فقط للعمليات الحركية. حيث يكون التوضيح في شق التفاعل الداخلي بين المذيب – المذاب. وأي تأثير مثلا يؤدي إلى رباط قوي بين جزيئات المذاب وجزيئات المذيب الذي يخفض الانثالبي، وكذلك أيضا، بتغيير حرية الاهتزاز والدوران لجزيئات المذيب يخفض الإنتروبي.

من المهم أن نعرف أيضا أن تعبير المجموعات البديلة والمـذيب لهـا تـأثير عـلى $\Delta H^{\ne}$ بالأحرى في سلوك المتراكب.



شكل (10) يبين تحلل استر (بنزوات إيثيل) في مخلوط إيثيل – ماء

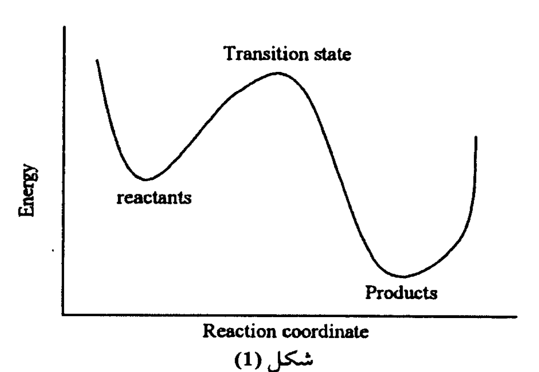
***

نظرية معدل التفاعل
Theory of Reaction Rates

Outline of theoretical approaches المفهوم النظري التقريبي

يوجد نظريتان للمفهوم النظري وهما: **النظرية الأولى التي تعرف بنظرية الصدمات لمعدل التفاعل** Collision theory of reaction rates والتي وضعت بناء على النظرية الحركية للغازات. وهي تطبق في الأغلب للتفاعلات الثنائية الجزيئية بدءًا من: لو أن اثنين من الجزيئات حدث لهما ارتباطاً كيميائيًّا، بمعنى أن كل منهما يتقابل مع الآخر (يصطدم). بعد ذلك باستخدام تصور أرهينيوس لطاقة التنشيط والتي وضعها على النص الآتي: «ليست كل الجزيئات المتصادمة تؤدي إلى تفاعل بمعنى أن الجزيئات التي تؤدي إلى تفاعل وهي التي تتطلب طاقة أعلى من طاقة التنشيط لتحدث التفاعل». وهذا يعني أن نظرية الصدمات تعبر عن حقيقة بالنص هي: أن معدل التفاعل مساوي لعدد الصدمات النشطة لكل وحدة زمن.

النظرية الثانية والتي تعرف بنظرية الحالة الانتقالية والتي وضعت لتفسير أكثر من تصور النظرية الأولى وبمعنى على تصور الصدمات التي تؤدي إلى تفاعل (Transition state theory) . وهي نظرية الحالة الانتقالية وفي بعض الأحيان جزيئات التفاعل تحدث باستمرار تصادم أو لا تحدث تصادم، ولنا أن نتخيل عملية كسر الرباط وإحداث أربطة داخلة في التغير الكيميائي الجديد والتي يجب أن تحدث باستمرار. وفي لحظة واحدة (بمعنى حدوث كسر في نفس اللحظة حدوث تكوين رباط آخر). هذه الفكرة يمكن التعبير عنها بالرسم في طاقة فرق الجهد، تغير طاقة فرق الجهد بناءً على أن جزيئات المواد المتفاعلة



شكل (1)

التغير في طاقة الوضع في التفاعلات الكيميائية

التي تمر خلال الحالة الانتقالية transition state (الحالة النشطة) لتصبح نتائج شكل (1) الجزيئات المتفاعلة أولا عند طاقة فرق جهد أدنى (Potental energy) . ومن المسلم به لحدوث أي تفاعل كيميائي من الضروري لجزيئات التفاعل أو الذرات أن تقترب من بعضها وتمر فوق حاجز الطاقة الحرة، أو التي تعبر إلى أعلى منطقة لحاجز الطاقة الحرة والتي تعرف بالمتراكب النشط ومعدل التفاعل حينئذ يحكم بواسطة هذه الجزئيات التي ترحل أو تمر فوق هذا الحاجز.

والحالة الانتقالية في بعض الأحيان تعرف بنظرية معدل التفاعل المطلق، مشيرا لخاصية الاتزان الثيرموديناميكي للمتراكب النشط بالرغم من أن المركبات الانتقالية تأخذ فترة زمنية قصيرة جدا حوالي 10^{-13} من الثانية قبل عملية الانفصال. ولقد اقترح أن حركة الجزيئات المتفاعلة المنفصلة إلى الجزيئات المتراكبة في الحالة الانتقالية حالة انعكاسية، ولهذا فإن الاتزان بين جزيئات المواد المتفاعلة وجزيئات الحالة الانتقالية يمكن أن نطبّق عليها الطرق الثيرموديناميكية العادية. وفي الأساس هذا يمكن أن نعز بصحة معدل التفاعل ويمكننا التنبؤ به وذلك من صفات المواد المتفاعلة (مثلا التركيز، النشاط الضوئي، التوصيل). هاتان النظريتان المقربتان سوف نصفهما الآن بشيء من التفصيل.

مبادئ نظرية التصادم Essentials of collision theory

الفكرة الأساسية لهذه النظرية وهي أن معدل التفاعل مساو لعدد الصدات النشطة لكل وحدة زمن.

ولنعتبر تفاعل بين جزيء (A) أو (B) ولهما إطار خارجي متماسك وفي حركة حرة عشوائية. وتكون طاقة التوزيع موزعة بين الجزيئات بناء على نظرية ماكسويل – بولتزمان (Maxwell-Boltzmann theory) ، فمن المعروف أن جزء من الجزيئات تمتلك طاقة مساوية أو أكثر من طاقة التنشيط $\left(e^{-E^{\pm}/RT}\right)$. ونفترض التفاعل بين الجزيئات الثنائية كما يلي:

$$A + B \rightarrow AB \qquad \text{-1}$$

$$\therefore \frac{dn}{dt} = Z_{AB} \exp\left(\frac{-E^{\pm}}{RT}\right) \qquad \text{-2}$$

حيث n = عدد الجزيئات الناتجة المتكونة لكل وحدة حجم.

Z_{AB} = عدد الصدمات بين جزيء (A) وجزيء (B) لكل وحدة حجم لكل وحدة زمن.

$(Z_{AB}), \left(\frac{dn}{dt}\right)$ ليستا ثوابت حيث إن عدد جزيئات المواد المتفاعلة تتناقص بشكل منتظم مع سير التفاعل.

ويتبع بواسطة التعريف لثابت معدل الرتبة الثانية k أن:

$$\frac{dn}{dt} = k\, n_A\, n_B \qquad -3$$

حيث (n_A n_B) عدد الجزيئات لوحدة الحجم للمركب B, A على التوالي . k – يعبَّر عنها بواسطة وحدات مناسبة، وبربط المعادلة (2 , 3) نحصل على:

$$k = \frac{Z_{AB}}{n_A\, n_B} \exp\left(\frac{-E^{\pm}}{RT}\right)$$

$$\text{or} \qquad k = Z \exp\left(\frac{-E^{\pm}}{RT}\right) \qquad -4$$

$$\text{where} \quad Z = \frac{Z_{AB}}{n_A\, n_B} \qquad -5$$

والتي تعرف بثابت الصدمات أو عدد الصدمات؛ المعادلة (4) النص الرياضي لنظرية الصدمات لمعدل التفاعل Collision theory of reaction rate ، وكما هو ملاحظ أن مصطلح الأس لمعادلة أرهينيوس $k = A\exp^{-E^{\pm}/RT}$ مشابه للمعادلة (4) لو استبدلنا الثابت (A) بالثابت (Z) .

ومن النظرية الحركية للغازات، ثابت الصدمات يتناسب طرديا مع الجذر التربيعي لدرجة الحرارة المطلقة، وعلى أي حال، الزيادة في (Z) مع الحرارة صغيرة مقارنة مع التغير في شق الأس وعادة ما تهمل.

مثال: عند درجة حرارة (27° C) = (300k) وهذا يعني زيادة (10° C) في درجات الحرارة مما تزيد في قيمة (Z)بالمقدار $\sqrt{310/300} = 1.016$ وهذا يمكن مقارنتها بضعفها أو ثلاثة أضعافها زيادة في شق الأس عند نفس الارتفاع في درجة الحرارة.

الاعتماد الطفيف للشق (Z) على الحرارة ليس كافيا لاعتلال الخطية لرسم علاقة أرهينوس في (ln k) مقابل ($^1/_T$) ، ولكن يسمح لهذه المعادلة في قياس طاقة التنشيط. ويتوقف التحقق لنظرية الصدمات لحساب ثابت الصدمات (Z) وقياس طاقة التنشيط ($E^{\pm}$) للتفاعل. هذه القيم يستبدل بها في التعبير $Z \exp^{(-E^{\pm}/RT)}$ ثم نقارن هذه القيم مع القيمة المعملية لثابت المعدل (k) .

حساب ثابت الصدمات Calculation of the collision

المعلوم من نظرية الحركة للغازات أن مخلوطاً مكوناً من غاز (A) وغاز (B) فيكون عدد الصدمات Z_{AB} وليكن جزيء واحد من A أو جزيئاً من B في واحد مكعب من الأضلاع في واحد ثانية هو:

$$Z_{AB} = n_A\, n_B\, \sigma^2_{AB}\, [8\pi\, RT\, (M_A + M_B)/M_A\, M_B]^{1/2} \qquad -6$$

حيث إن M_A ، M_B الكتلة المولارية للجزيء A والجزيء B على التوالي، σ_{AB} متوسط أنصاف الأقطار.

نصف قطر التصادم لجزيء وحيد هو نصف قطر التصادم المؤثر عند تصادمه لجزيء آخر، بفرض أن الجزيئات دائرية، متوسط نصف قطر التصادم للجزيء B,A عبارة عن متوسط أنصاف أقطار التصادم لكل جزيء على حدة.

$$\sigma_{AB} = {}^1/_2\, (\sigma_A + \sigma_B)$$

بالاستبدال ثابت التصادم $Z = Z_{AB} / n_A\, n_B$ في المعادلة (6) تصبح المعادلة:

$$Z = \sigma^2_{AB}\, [8\pi\, RT\, (M_A + M_B)/M_A\, M_B]^{1/2} \qquad -7$$

المعنى العلمي الفيزيائي للرمز (Z) – يشير إلى عدد الصدمات لكل وحدة حجم لكل وحدة زمن عند تركيز مساو للوحدة للمواد المتفاعلة. وبفرض أن $n_A = n_B = 1$ في المعادلة (5) لتعطي $Z = Z_{AB}$.

فلو أن التفاعل يسير بجزيئات أحادية كما في التفاعل الآتي:

$$2\,HI \rightarrow H_2 + I_2$$

وبما أن $M_A = M_B$ فإن المعادلة (7) تختزل إلى:

$$Z = 4\,\sigma^2 \sqrt{\pi RT / M} \qquad -8$$

ويمكن تعيين (σ) من القيم المعطاة من قيم اللزوجة (η) والكثافة (ρ) باستخدام العلاقة الآتية من النظرية الحركية للغازات.

$$\sigma^2 = \frac{2\rho}{2\pi\eta n}\sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \qquad -9$$

وتقع أنصاف أقطار معظم الغازات في المدى مـن (0.1 – 1.0 nm) . جـدول (٥) – يحوي بعض أنصاف أقطار التصادم من اللزوجة.

Gas	Collision diameter, nm	Gas	Collision diameter, nm
H_2	0.25	Cl_2	0.45
He	0.22	HI	0.35
HCl	0.29	CO_2	0.42
N_2	0.35	Hg	0.63
O_2	0.34	C_6H_6	0.75

حساب ثابت المعدل من نظرية الصدمات
Calculation of the rate constant using Collision theory

من المؤكد أن نظرية الضربات لا تسمح بالتنبؤ لثابت المعدل من معرفة خواص المواد المتفاعلة والمواد الناتجة. فمن الاحتياط أن يتخذ مخططاً للـصفات التـي تقـاس. وبالتـالي يمكن تعيين نصف قطر التصادم من الصفات مثلا من اللزوجة، بعد ذلك يحـسب ثابـت التصادم (Z) . وطاقة التنشيط $E^{\pm}$ التي تعين من التغير في معدل التفاعل مع الحـرارة. ثـم يستبدل كل من (Z) , ($E^{\pm}$) في المعادلة (4) ، ثم تعيَّن قيمة نظرية الصدمات لثابت معـدل التفاعل (k) . هذه النتيجة يجب أن تقارن مع قيمة ثابـت المعـدل المقاسـة مبـاشرة لمعـدل التفاعل، مقارنة من خلال قيمة الرتبة الملاحظة، برغم أن المعاملات التعويضية ربما تعطي مدخلاً مطابقاً أو ملائماً أكثر من صياغته بواسطة نظرية الصدمات البسيطة اختلافاً كبـيراً غير عادي الذي يبين الخروج عن القياس المهم الـذي يـستحق فحـص أكثـر باسـتخدام معالجات أخرى.

تفاعل مهم جدا ويستحق الإشارة به في مطابقته مع نظرية الصدمات وهو:

$$HI \rightarrow {}^1/_2\, H_2 + {}^1/_2\, I_2$$

بمعلومية هذا التفاعل الذي قد يستخدم لتوضيح طريقة الحساب. من البيانات مثلا تغير معدل التفاعل مع الحرارة أعطت قيمة طاقة تنشيط $(84\ k)\ mol^{-1}$ ، σ – نصف قطر التصادم (HI) المعطاة من اللزوجة وهـي (0.35 nm) . إذاً لحـساب ثابـت التـصادم مـن المعادلة (8) .

$$Z = 4\,\sigma^2 \sqrt{\pi RT/M} = 0.1650\times10^{-18}\ m^3\ s^{-1} \qquad -8$$

وهذه القيم المعطاة المناسبة لإجراء التفاعل

$E^{\pm} = 184\ kj\ mol^{-1}$, $\sigma = 3.5\times 10^{-10} m$

$T = 556\ k$ $R = 8.314\ k^{-1}\ mol^{-1}$

$M = 127.9\times 10^{-3}\ kg\ mol^{-1}$

من المعادلة (8) فإن وحدات (Z) هي:

$$m^2\left(\frac{Jk^{-1}mol^{-1}K}{kg\ mol^{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

وبالتعويض لإيجاد وحدات (J) هي kgm^2s^{-2} ، وتختزل وحدات ثابت الصدمات إلى $m^3\ s^{-1}$.

ووحدات الرتبة الثانية هي $mol^{-1}\ \ s^{-1}$ ، ومعامل التحويل بين وحدات المجموعتين سوف تكون (1000 N) حيث N – عدد أفوجادرو الثابت قيمته ($6.022\times10^{23}\ mol^{-1}$).

$$Z = 1.651\times 10^{-18}\times 6.022\times 10^{23}\times 1000$$
$$= 9.942\times 10^{8}\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

هذه القيمة لثابت الصدمات والإعاقة التنشيطية يعوض بها في المعادلة (4) المعنية

$$k = Z \exp - E^{\pm}/RT$$

لتعطي

$$k = 9.93\times 10^{8} \exp \frac{-184000}{8.314\times 556}$$
$$= 5.2\times 10^{-5}\ mol^{-1}\ s^{-1}$$

هذه القيمة لثابت الصدمات مطابقة مع القيمة المعملية المعطاة وهي $3.5\times10^{-5}mol^{-1}s^{-1}$.

من المهم جدا أن نلاحظ أن زمناً أكثر لعملية تكسير يوديد الأيدروجين الحراري الذي يدل على أنه خطوة أحادية لتفاعل ثنائي الجزيئية، مما يثبت أيضا بأنها عملية تصادم ثنائي الجزيئية. على أي حال، في (1967) J.H.Sullivan جي، سلليفان رأي أن التقنية تتم على عدة خطوات محققة. وقد استنتج أن التفاعل الانعكاسي بين الأيدروجين واليود يمكن أن يسير خلال اتزان سريع كما يلي:

$$I_2 \rightleftharpoons 2I$$

يتبعه تفاعل ثلاثي الجزيئية كحالة خطوة معدل تنظيمية rade-controlling stage

$$H_2 + 2I \xrightarrow{slow} 2HI$$

كما يوجد قانون دستوري لتفاعل الأربع مراكز لثنائي الذرية وأيضا تتبع الخطوة الأحادية لمكانيزم الصدمات.

$$\begin{matrix} H \\ | \\ I \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ I \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} H - H \\ \\ I - I \end{matrix}$$

امتداد (اشتمال) النظرية الذرية للتفاعلات في المحاليل
Extension of collision theory to reaction rate

من المعلوم سابقا من المعادلات أنه يمكن حساب ثابت الصدمات بالنسبة للتفاعلات الغازية من المعادلة (7)، ومن مفهوم النظرية الحركية للغازات بافتراض أن معامل التردد للصدمات وباعتبار أن الجزيئات كروية الشكل، وبفرض عدم وجود مؤثر من واحد لآخر. وعلى كل فإنه من الممكن تطبيق مثل ما سبق على التفاعلات في المحاليل بشرط أن تكون محاليل ميثالية كما هو متبع في الغازات.

هذا التقريب يمكن اعتباره كافيا باعتبار هذه الحقيقة أن بعض التفاعلات تحدث بنفس القدر من المعدل في المحاليل كما هو متبع في الوسط الغازي، مثال التكسير الحراري لخامس أكسيد النتروجين، تفاعل الكلور مع الأوزون، تدعيما لما سبق لقد وجد أن التفاعلات في المحاليل لها معامل تردد مقارب للقيمة المحسوبة باستخدام نظرية الصدمات، أمثلة في الجدول (٢).

Reactants	Solvent	E/kj mol^{-1}	Log A obs./ mol^{-1} s^{-1}	Log Z (cal.) mol^{-1} s^{-1}
$C_2H_5ONA+CH_3I$	Ethanol	82	11.3	11.2
$C_2H_5Br+ OH^-$	Ethanol	90	11.6	11.5
$(CH_3)_2SO_4$ + KCNS	Methanol	70	10.7	11.2

كما يوجد عدد من التفاعلات وبالتحديد بين أيون وجزيء قطبي، حيث (log A) في المدى بين (12,11) [القيمة المتوقعة من نظرية الصدمات].

حدود نظرية الصدمات البسيطة:
Limitations of Simple collision theory:

بالرغم من قدرة نظرية الصدمات على حساب بعض معدلات التفاعل، ومعلوم لعديد من التفاعلات أن معدلاتها تختلف عن القيم المحسوبة من المعادلة (4) بقيمة أس ... عشرة، ولهذا السبب فإن المعادلة تكتب كما يلي:

$$k = PZ \exp \frac{-E^{\pm}}{RT} \quad -10$$

حيث (P) – معامل الاحتمالية (Probability or steric factor) – وهو معامل تصحيح أو تعديل، حيث هذا الشق أيضا يشير إلى النسبة لثابت معدل التفاعل الملاحظ والقيمة المحسوبة نظريا من نظرية الصدمات.

وكما هو مبين من المثال الآن من تفاعل بين ثالثي ايثايل أمين ويوديد الايثيل في الحالة التجارية حيث إن التفاعل يتم ببطء شديد عن المتوقع وذلك بقيم ($P = 10^{-8}$) بينما عملية تحلل بعض السكريات في وسط حمضي يسير بسرعة أكثر مما هو متوقع وذلك بقيمة ($P = 10^{9}$) أو أكثر منها.

وبوضوح فإن نظرية الصدمات البسيطة ليست كافية لشرح مثل هذه التفاعلات وعدم ملائمة نظرية الصدمات البسيطة يمكن أن يرجع لبعض هذه الأسباب.

(أ) لأن التفاعلات الثنائية الجزيئية غالبا ما تكون قيمة (P) أقل من الوحدة، حيث من المؤكد أن الجزيئات العديدة الذرية تحتاج إلى اتجاهات وعملية تكيف قبل التفاعل. رؤية مختلفة على حجم الإسهام لهذه المتطلبات. على أي حال. حيث تتغير هذه القيمة البعيدة الاحتمال في قيمة (P) والتي لها قيمة 10^{-5} . كما في المثال التالي. فلقد وجد أن لمثل هذا التفاعل

$$CH_2 = CHCH = CH_2 + CH_2 = CH\,CHO \longrightarrow$$

H – C(H₂ ring: C, CHCHO, CH₂, C H₂) — cyclic product:

$$\begin{array}{l} \quad\ \ C \\ H - C \quad H_2 \quad CHCHO \\ H - C \qquad\quad CH_2 \\ \quad\ \ C \\ \quad\ \ H_2 \end{array}$$

حيث معامل أرهينيوس (A) حوالي $10^{6}\ mol^{-1}\ s^{-1}$

وبالمثل . وجود بعض المجموعات أو التركيبات الخاصة ربما تحجب الموضع العادي المؤهل لمختلف الصدمات الفعالة. بواسطة إجازة هذه العوامل فإن قيمة العام (P) يمكن تفسيرها.

(ب) ربما يحدث التفاعل على عدة خطوات وليس على خطوة واحدة، وهذا يعني في التفاعلات أن ناتج التفاعل ربما يدخل مرة أخرى في المواد المتفاعلة.

(ج) لو أن التفاعل يحدث في أوساط عوامل مساعدة، فإننا لا نطبق نظرية الصدمات حيث إن معدل التفاعل لا يطبق على عدد الصدمات بين الجزيئات في هذه الحالة، لوجود وسيط في التفاعل وهو العامل الحفاز.

(د) وجهة نظر أخرى مهملة في النظرية البسيطة حال ضربات الجزيئات الكروية الصلبة على الدوام. على أي حال، عند درجة الحرارة العادية من المقدر أن الزمن المحتمل خلال هذه القوى المؤثرة من عملية الصدمات حوالي $10^{-13}s$ ، هذه القيمة تعتبر نفس الفترة لعملية اهتزاز الجزيئات.

* * *

نظرية الحالة الانتقالية
Transition State Theory

الأساس الافتراضي لهذه النظرية هو أن كل التفاعلات الكيميائية تسير عن طريق الحالة الانتقالية حيث الاتزان الثيرموديناميكي مع المواد المتفاعلة بفرض أن كل التفاعلات الكيميائية غير انعكاسية. ويمكن أن نرمز لها بهذه العلاقة.

$$A + B \rightleftharpoons C^{\pm} \rightarrow \text{Products}$$

حيث نرمز بالرمز (±) : بالحالة الانتقالية.

بفرض أن معدل التفاعل يتناسب طرديا مع تركيز الجزيئات النشطة ($C^{\pm}$) وهذا التركيز يحكم بواسطة قوانين الاتزان الكيميائي. فلو أن $K^{\pm}$ - ترمز لثابت الاتزان لتكوين الحالة الانتقالية، a , b , $C^{\pm}$ - تشير إلى تركيز، A , B , $C^{\pm}$ - عند زمن قدره (t)، إذا:

$$K^{\pm} = C^{\pm}/ab \qquad or\ C^{\pm} = K^{\pm}ab \qquad -11$$

ومعدل التفاعل يتناسب طرديا مع التركيز للمتراكب النشط ($C^{\pm}$) أو

$$\frac{dx}{dt} = mC^{\pm} \qquad -12$$

حيث (m) ثابت التناسب وتأخذ وحدات معامل التردد. على سبيل المثال (s^{-1}) وعلى أي حال، وحدات ثابت معدل الرتبة الثانية (k) .

$$\frac{dx}{dt} = k\ ab \qquad -13$$

ومن المعادلة (13,12) نحصل على:

$$k = \frac{mC^{\pm}}{dt} = mK^{\pm} \qquad \text{(من المعادلة 11)} \qquad -14$$

متذكرين أن المتراكب النشط (متردد) بين تكوين لرباط أو كسر لرباط، ويمكن تفسير الثابت (m) – تمثل التردد الصادر اللازم لحدوث عملية التفكك. إذا عملية الكسر للرباط وتكوين الرباط يمكن تصورها من عملية التحرك في الاتجاه المعاكس، في الشكل

التقليدي، فمتوسط الطاقة الكيناتيكية للانتقال، أعني $\left(RT/_{2N}\right)$. إذاً الـتردد للاهتـزاز (v) لتحكم الرباط يمكن حسابها باستخدام علاقة بلانك :

$$\Delta E = h\,v = RT/_{N}$$

حيث (ΔE) طاقة التحطيم.

والنظرية تعتبر (m) مساوية لتردد الـشد غـير العـادي للاهتـزاز في حالـة المتراكـب النشط (الانتقالي). ولهذا فإن المعادلة (14) تصبح:

$$k = \frac{RTK^{\pm}}{Nh} \qquad \text{-15}$$

المعامل $\left(RT/_{NH}\right)$ خاص لكل الجزيئات بصرف النظر عن الـصفات الكيميائيـة. هذه القيمة تعين بواسطة درجة الحرارة:

$$T = 300K \quad , \qquad R = 8.31\ jk^{-1}\ mol^{-1}$$

$$N = 6.202\times10^{-23} mol, \qquad h = 6.6\times10^{34}\ j.s$$

$$\frac{RT}{Nh} = m = \frac{8.31\times300}{6\times10^{23}\times6.6\times10^{-34}} = 6.3\times10^{12}\ s^{-1}$$

حيث هذه القيمة ملائمة للتردد الاهتزازي للرابطة الضعيفة وهي قيمة ثابتـة تتغـير بتغير الحرارة.

عند هذه النقطة من المناسب أيـضا أن نعتـبر وحـدات ثابتـة الاتـزان الكيلاسـيكي (التقليدي) $K^{\pm}$ - كما هو معلوم من المعادلة (11) والمشتقة بغرض التفاعل ثنائي الجزيئـة، $K^{\pm}$- تأخذ وحدات s^{-1} mol^{-1} ، وهي مطابقة لتفاعـل ثنـائي الرتبـة وعـلى أي حـال مـن الواجب أن نلاحظ أن ثابت الاتزان $K^{\pm}$ عندما يتخذ في العلاقات الثيرموديناميكية بدون وحدات. لماذا؟ انظر العلاقات في ثابت الاتزان.

الديناميكا الحرارية ومعدل المعادلة Thermodynamics and the rate equation

نظرية الحالة الانتقالية قادرة على تطبيـق طـرق الـديناميكا الحراريـة عـلى كيناتيكيـة التفاعلات الكيميائية بواسطة افتراضات هنا وهي: الاتزان الثيرموديناميكي بـين المـواد المتفاعلة وبين المتراكب الانتقالي. هذا الجزء يرينا كيفية استنتاج النظرية بـدءًا مـن النتـائج الثيرموديناميكية . والاشتقاق لهذه النتائج من قوانين الديناميكا الحرارية وبعض التوضيح

عن تصور النشاطية. كما هو ملاحظ في بعض الكتب وهي العلاقة التي تربط ثابت الاتزان الكيميائي بالطاقة الحرة للتنشيط.

كما أن ناتج الديناميكا الحرارية بناء على نظرية الحالة الانتقالية هو:

$$\Delta G^{\pm} = \Delta H^{\pm} - T\Delta S^{\pm} = -RT \ln K^{\pm} \quad -16$$

حيث $G^{\pm}$ – التغير في الطاقة الحرة القياسية عند تكوين الحالة الانتقالية (الطاقة الحرة للتنشيط).

$\Delta H^{\pm}$ – التغير في الإنثالبي القياسية عند تكوين الحالة الانتقالية (إنثالبي التنشيط).

$\Delta S^{\pm}$ – التغير في الإنتروبي عند تكوين الحالة الانتقالية (إنتروبي التنشيط).

$$\ln K^{\pm} = \frac{T\Delta S^{\pm} - \Delta H^{\pm}}{RT} \quad -17$$

$$K^{\pm} = \exp\left(\frac{\Delta S^{\pm}}{R}\right)\exp\left(\frac{\Delta H^{\pm}}{RT}\right) \quad -18$$

لو عوضنا بهذه النتيجة في العلاقة (15)

$$K = \left(\frac{RT}{Nh}\right)\exp\left(\frac{\Delta S^{\pm}}{R}\right)\exp\left(\frac{-\Delta H^{\pm}}{RT}\right) \quad -19$$

المعادلة (19) – علاقة تعبيرية لاشتقاق ثابت المعدل للتفاعل من عملية ناتج الديناميكا الحرارية ونظرية الحالة الانتقالية، وهذه العلاقة قد تستخدم في المقارنة بالعلاقة (10) من نظرية الصدمات أي:

$$k = PZ \exp\left(-E/_{RT}\right)$$

وكما هو ملاحظ بأن $\exp\left(-\Delta H^{\pm}/_{RT}\right)$ والشق $\exp\left(-E^{\pm}/_{RT}\right)$ في العلاقة (10.9) تقريباً متساوية، إذا $\Delta H^{\pm}$ – تشير إلى الزيادة في الإنثالبي القياسية لتكوين الحالة الانتقالية من مواد التفاعل، $E^{\pm}$ – طاقة التنشيط المعملية. وعموما الفرق بين الطاقتين تقريبا صفر.

الفرق بين المعادلتين (19,10) في الشق (PZ) لنظرية الضربات التي تستبدل بالمقدار $\frac{RT}{Nh}\exp\left(-\Delta S^{\pm}/_{RT}\right)$ والشق $\left(RT/_{Nh}\right)$ يأخذ القيمة $10^{13}s^{-1}$ عند 25°C، بينما (Z)

تتناسب طرديا مع الجذر التربيعي للحرارة (T) وتقريبا ($10^{11}\ mol^{-1}s^{-1}$ at 25° C) والفرق في الوحدات يجب ملاحظته في علاقة الحرارة في الشق (الأس المرفوع) لنظرية الصدمات ونظرية الحالة الانتقالية لثابتي المعدل.

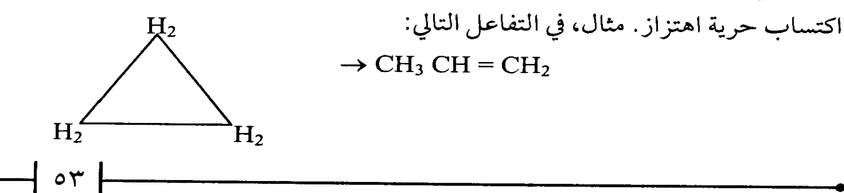
والشق $\exp\left(-\Delta S^{\pm}/RT\right)$ المشتق من نظرية الصدمات والمشتق من شق تغير الإنتروبي وهو (الترتيب – عدم الترتيب) (order – disorder) في تكوين الحالة الانتقالية.

بما أن التفاعل يحتاج لاتجاه محدد لمواد التفاعل، والحالة الانتقالية تكون إلى حد ما منظمة أكثر من الحالة الابتدائية، إذا $\Delta S^{\pm}$ تكون سالبة والمقدار $\exp\left(-\Delta S^{\pm}/R\right)$ أقل من الوحدة. وهذا يعني أن معدل التفاعل يعيَّن بواسطة نظرية الصدمات حيث تكون هذه هي الحقيقة، والقيمة (P) أقل من الوحدة.

$$2\ CH_2 = CHCH = CH_2 \rightarrow \text{(ring: } H_2C,\ HC{=}CH,\ CH_2,\ CH_2,\ CHCH = CH_2\text{)}$$

نتيجة التفاعلات الثنائية الجزيئية بناء على النقص في الحرية الاهتزازية في الغاز عند تكوين متراكب نشط أحادي من جزيئات عديدة الذرية، إذاً قيمة $\Delta S^{\pm}$ تكون سالبة الإشارة. والقيمة العملية هي $-\ 54\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$.

والعكس، لو أن الحالة الانتقالية عديمة الترتيب أو على الأقل قليلة الترتيب أكثر من الحالة الابتدائية، فتكون $\Delta S^{\pm}$ موجبة، يتبعها لقيمة عالية للمعامل (P) ، وهذا يمكن حدوثه في الأحادي الجزيئية في الغاز حيث تشكل الجزيئات الأحادية المتراكب النشط مع اكتساب حرية اهتزاز. مثال، في التفاعل التالي:



حيث قيمة $\Delta S^{\pm}$ هي $46\ j\ K^{-1}\ mol^{-1}$ عند $25^{o}C$.

أيضا تغير بسيط في الإنتروبي يعطي تأثير كيناتيكي ملائم.

مثال: لو أن $\Delta S^{\pm} = 83\ j\ K^{-1}\ mol^{-1}$، إذا

$$\frac{\Delta S^{\pm}}{R} \simeq 10$$

ولهذا

$$\exp\left(\frac{\Delta S^{\pm}}{R}\right) = \exp 10 \simeq 2\times 10^{4}$$

* ملاحظة حسابية $\{10(inv)\ln \simeq 2\times 10^{4}\}^{*}$

هذه القيمة للعامل (P) وجدت أنها تساوي حوالي 10^4 من نظرية الصدمات.

وبالنسبة لتغير الإنتروبي $160\ jK^{-1}\ mol^{-1}$ نجد قيمة (P) تساوي 10^8. ولو أن ميكانيزم التفاعل في كلا الحالتين للسائل والغاز واحد، بشرط عدم تورط عملية الصولفاي (المياه)، ويلاحظ أن كلا من $\Delta H^{\pm}$، $\Delta S^{\pm}$ لا يتغيران بوضوح مع الوسط. وعلى هذا يمكن لنا أن نفسر لماذا تحدث بعض التفاعلات بمعدل واحد في الأوساط الغازية والسائلة؟

والآن من الممكن أن نعطي تفسيراً للاختلاف الكبير في معدل تفاعل لتفاعل له لشقين أساسيين وهما، الطاقة وطاقة إنتروبي التنشيط. وعلى العموم فإن طاقة التنشيط سوف تعتمد على قوة شد الرباط الذي يحدث فيه كسر أو تكوين في الحالة الانتقالية. ولكن أيضا تتأثر بعامل المياه — الصولفاي. القيمة تتغير من 0 وحتى $350\ jK\ mol^{-1}$. عند درجة حرارة الغرفة وأن هذا الاختلاف في طاقة التنشيط سوف يعطي ثابت معدل يختلف بمعامل 10^{50}. وهذا يعني أن طاقة التنشيط عامل مهم في تعيين معدل التفاعل.

والإنتروبي $\Delta S^{\pm}$ ليس من السهل تصوره كما في طاقة التنشيط، والذي له دور أساسي في التفاعل وذلك في عملية التحور للجزيء الداخل في التفاعل. وقيمته تكون كافية في حالات تعطي معدلات تفاعل تختلف بقيم قدرها 10^{10}.

* * *

تفاعلات أحادية الجزيئية
Unimolecular reactions

يعد تفاعل الرتبة الأولى حالة خاصة في الدراسـات الكيناتيكيـة. فكـما ذكـر سـابقا، معظم التفاعلات التي تسير في مرحلة واحدة تتبع معادلة الرتبة الثانية وعليه فـإن معـدل التفاعل يتناسب مع حاصل ضرب تركيزين أو مربع تركيز أحد التركيزين. كما في الأمثلة الآتية: التكسير الحراري لأكسيد النيتروز في الحالة الغازية:

$$2\,N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$$

هو عبارة عن تفاعل من الرتبة الثانية، كما هو متوقع.

ويوجد على أي حال، العديد من التفاعلات في كل مـن الغـازات أو الـسوائل تتبـع الدرجة الأولى. وهذا يطرح سؤالاً وهو لماذا التفاعل ليس من الدرجـة الثانيـة؟. وإجابـة السؤال يوجد في العوامل أو ميكانيكية التفاعل.

طريق آخر يحقق صعوبة صادرة بواسطة الرتبة الأولى وهو السؤال، ما هو منشأ طاقة التنشيط؟ فلو أن التفاعل هو تفاعل من الرتبة الأولى ويتناقص التركيز ولا يتغير فترة عمر النصف له. وفي هذه الحالة الخاصة، فالجزيئات المنعزلة لها الميل لتفاعل بنفس فـترة عمـر النصف كما هو ملاحظ عند التركيز العالي، ولكن من الصعب حقا لنرى مـن الـضروري لماذا تكتسب الجزيئات المعزولة طاقة تنشيط؟

وللإجابة: عن هذا السؤال ... الأمثلة الآتية .. سوف تعتبر من الرتبة الأولى كما هـو ملاحظ.

اضمحلال النشاط الإشعاعي Radioactive decay

هذه تفاعلات نووية وليست تفاعلات كيميائية، وتعين معدلات تفاعلتها بالتغير في مركز النواة بعيدا عن التغير في مستويات الطاقة للإلكترونات الخارجيـة، وعليـه لا يقـع تحت عنوان الكيمياء الحركية، ولكن الأهم ملاحظته أن معدل الاختلال للنشاط النووي يتبع تفاعل الرتبة الأولى، وأن درجات الحرارة – وحتى ولو بضعة آلاف مـن الدرجـة –

ليس لها تأثير على معدل النشاط النووي مثلما تأتي طاقة التنشيط من خلال النواة، وفي أي حال، تكون هي أكبر بكثير بالملايين من الطاقة التي تصور من الصدمات، إذاً هذه التفاعلات دائما عملياتها تتبع الرتبة الأولى، وعموما يمكن وصف مثل هذه العمليات بواسطة فترة عمر النصف.

بعض التفاعلات في المحاليل Some reactions in solution

لو حدثت التفاعلات في عدة خطوات وخطوة المعدل المعينة هي أحادية الجزيئية، فالملاحظ أن التفاعل هو من الرتبة الأولى الحركية، مثل ذلك حدوث التحلل ليوديد ثالثي البنتيل (t.pentyl lodide) .

أيضا تفاعل الرتبة الأولى يمكن ملاحظته في تفاعلات ثنائية الجزيئية في محلول لو فرض أن أحد المتفاعلات يوجد بكمية كبيرة، مثال لو المذيب أحد المواد المتفاعلة كما يلي:

$$CH_3\ COCl + C_2H_5OH \rightarrow CH_3CO_2C_2H_5 + HCl$$

ففي هذا التفاعل يظل الكحول (C_2H_5OH) ثابتاً ولا يتأثر، ويعد في هذه الحالة تفاعلاً كاذباً من الرتبة الأولى Pseudo-frist-order reaction.

تفاعلات لغازات أحادية الجزيئية تتبع أحادية الرتبة
Pseudo-frist-order unimolecular

تفاعل الرتبة الأولى الحركية يمكن ملاحظته في الوسط الغاز إما متجانساً، أو غير متجانس وتفاعلات سلسلة، كما يوجد تفاعلات متراكبة كغازية، مثل عملية تكسير ثنائي النيتروجين خامس الأكسيد، حيث يتبع الرتبة الأولى، تفترض التفاعلات في الحالة الغازية أحاديثة الجزيئية لو (a) يتبع بدقة قانون الرتبة الأولى، (b) – متجانس، (c) ليس تفاعل سلسلة و (d) . تتغير الرتبة من واحد إلى اثنين مع تغير الضغط، انعدام تأثير السطح يمكن ملاحظته لو تتغير نسبة مساحة السطح بالحجم، مثلا بإضافة قطع زجاج أو بودرة زجاج، لا يحدث تغيراً في معدل التفاعل. عدم وجود تفاعلات السلسلة يمكن ملاحظتها باستخدام موانع مثلا.

وأيضا تكون التفاعلات الأيسوميرية isomerization في السطح الغازي تكون أحادية الجزيئية.

$$CH_2$$
$$CH_2 \text{———} CH_2 \rightarrow CH_3-CH=CH_2$$

Cyclopropane → propene

$$H-C-CO_2CH_3 \qquad\qquad HCCO_2CH_3$$
$$\| \quad \rightarrow \quad \|$$
$$H-C-CO_2CH_3 \qquad\qquad CH_3CO_2-C-H$$

Dimethyl maleat → dimethyl fumarate

غالبا ما تكون الخطوة الأولى في التفاعلات العديدة الخطوات عملية أحادية الجزيئية.

مثال:

$$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3^*$$

The Lindemann theory نظرية ليندمان

المشكلة هنا تكمن في مصدر الطاقة التنشيطية في التفاعلات الأحادية الجزيئية وهي أحد الصعوبات، وأخيرا حلت هذه المشكلة في عام (1933) بواسطة F. A. Lindmann وقد أشار إلى ذلك بأنه من الممكن للجزيئات أن تخزن طاقتها (طاقة التنشيط) بواسطة صدمات لاثنين من الجزيئات مع بعضها، وتظل تتبع كيناتيكية الرتبة الأولى ويمكن حدوث ذلك لو وجدت فترة زمنية تأخير بين التنشيط والتفاعل خلال معظم الجزيئات الحاملة للطاقة أو المستحثه لن تفقد الطاقة بواسطة تصادمها مع جزيئات عادية، فلو فرضنا (A) – جزيئات عادية، A^* – جزيئات حاملة للطاقة أو مستحثه، وتكون الصياغة الميكانيكية كالتالي:

$$A + A \underset{K_1}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} A + A^* \qquad -1$$

$$A^* \xrightarrow{K_2} \text{products} \qquad -2$$

حيث إن كلا من k_1 , k_{-1}, k_2 – ثوابت معدلات للتفاعلات، والحل التام للمعادلة الحركية التي تصف هذا الميكانيزم معقد، ولكن نتيجة بسيطة يمكن الحصول عليها باستخدام تقريبات تعرف بافتراضات الحالة الساكنة (stationary state hypothesis). وهذه الافتراضات هي عندما يحدث التفاعل بواسطة وجود جزيئات نشطة عند تركيز منخفض، فإن مثل هذا التركيز يؤخذ بعين الاعتبار على أنه ثابت.

ولو فرضنا أن التفاعل يسير فقط بجزء بسيط من الجزيئات ليعطي ناتجاً (وهذا يعني أن معظم الجزيئات غير مؤهلة لتعطي تفاعلاً – غير منشطاً)، حالة التركيز للجزيء (A^*)

سوف يتراكم، ولهذا فإن معدل تكوين (A^*) سيكون مساويا لمعدل الإزالة أو الإزاحة، وتحت هذه الظروف من الحالة الدورانية للتركيز A^* (أي من حالة حمل الطاقة إلى حالة فقدها لتؤدي إلى نتائج)، ومن ثم فمعدل التفاعل سيتناسب تناسبا طرديًا لتركيز الجزيئات (A) – وسيكون التفاعل في هذه الحالة يعتمد على (A) ويتبع الرتبة الأولى، وهذه الدلالة يمكن أن تراها رياضيا من ميكانيزم ليندمان (2,1) وبتطبيق الحالة الساكنة الافتراضية، وهي:

Rate of formation A^* = rate of destroy of A^* -3

معدل تكوين A^* = معدل التحطيم A^*

فلو أن a , a^* عبارة عن تركيز كل من A , A^* عند زمن t فإن حالة السكون الافتراضية يكن التعبير عنها كما يلي:

$$\frac{d\,a^*}{d\,t} = 0 \qquad -4$$

حيث تكافئ المعادلة (3)

ومن المعادلة (1)

ratc of formation $A^* = k_1 a^2$

والمعادلتين (2,1):

rate of destroy of $A^* = k_{-1}\, a^* a + k_2\, a^*$

ومن المعادلة (3)

$$k_1\, a^2 = k_{-1}\, a^* a + k_2\, a^*$$

وبإعادة التوزيع

$$a^* = \frac{k_1\, a^2}{k_{-1}\, a + k_2} \qquad -5$$

ومن المعادلة (2) فإن معدل تكوين الناتج $k_2 a^*$، هو أيضا معدل التفاعل$\left(-\,{da}/{dt}\right)$، ومن ثم فمن المعادلة (5) نحصل على:

$$-\frac{d\,a}{d\,t} = \frac{k_1\, k_2\, a^2}{k_{-1}\, a + k_2} \qquad -6$$

فعند ضغط عالي: يلاحظ أن ($k_{-1}a$) أكبر بكثير من k_2 (وهذا يعني أن كثيراً من الجزيئات تفقد طاقتها أكثر من التفاعل)، ومن هنا (k_2) يمكن إهمالها بالمقارنة مع ($k_{-1}a$) وتصبح المعادلة (6) :

$$-\frac{d\ a}{d\ t}=\frac{k_1\ k_2\ a^2}{k_{-1}\ a}=ka \qquad -7$$

حيث إن ($k_1\ k_2/k_{-1}$) يعتبر ثابتاً وهو (k)، ومن الواضح من المعادلة (7) أن التفاعل أحادي الرتبة.

هذه الحيثيات السابقة قد وضعت على افتراضات وهي أن معظم الجزيئات A^* تفقد طاقتها قبل أن تدخل في التفاعل لتعطي نتائجاً، ولو حدث اختزال للضغط تدريجيا؛ فإن فترة زمن الصدمات بين الجزيئات سيزداد، حتى يصل في آخر الأمر أكبر من زمن المسموح به بين الصدمات النشطة وعملية التفاعل، وطبقا لهذه النتيجة فإن الجزيئات النشطة الجزيئية سيزداد تفاعلها تدريجيا حتى تصل إلى ضغط منخفض، وكل الجزيئات النشطة ستتفاعل، وعندما يحدث ذلك فإن معدل التفاعل يتناسب طرديا لمعدل تكوين (A^*) ، وهذا يعني (k_1a^2) ، وعند ضغط منخفض سيكون التفاعل من الرتبة الثانية، وهذا يمكن إدراكه من المعادلة (6) ، وعندما تكون (a) صغيرة والمقدار ($k_{-1}a$) أصغر من k_2 والمعادلة (6) تصبح:

$$-\frac{d\ a}{d\ t}=k_1a^2$$

مما يدل على أنها معادلة من الدرجة الثانية.

وإلى هذا الحد، أقل من قيمة محدودة للضغط وعموما تتراوح ما بين (50 – 5) مم/ زئبق، فإن رتبة التفاعل سوف تتغير من رتبة أولى إلى رتبة ثانية، وهذه الحقيقة يمكن ملاحظتها مع التفاعلات الجزيئية.

وحقيقة فإن ميكانيكية ليندمان أيدت بواسطة تأثيراً لإضافة غاز ميثالي. فلو أجري تفاعل أحادي الجزيئية في وجود غاز – وليكن أيدروجين – عند ضغط جزئي، فإن التفاعل يتبع تفاعلاً من الرتبة الثانية، ولقد وجد أن التفاعل من الرتبة الأولى بنفس ثابت المعدل عند ضغط عال، هذا متوقع من الحقيقة لهذه الصورة الأساسية للميكانيزم، وهو

أن الجزيئات المحملة بالطاقة (energized) يمكن أن تفقد هذه الطاقة خلال الفترة الزمنية قبل عملية التفاعل بواسطة الصدمات، وعملية الصدمات كثيرة؛ منها فقد شحنة من جزيء إلى جزيء آخر، أو فقد الشحنة باصطدامه مع الجدار، وهذه العمليات ليست عمليات كيميائية، وهي عملية صدمة جزيء (A^*) بواسطة جزيء آخر(A) ، ففي وجود الأكسجين، فإن عملية فقد الطاقة تكمن في المعادلة الآتية:

$$A^* + H_2 \rightarrow A + H_2$$

وهذه العملية تكون سريعة بالمقارنة من تحول (A^*) إلى ناتج لكي نحافظ على الأساس المتطلب لميكانيزم ليندمان.

ويعد ذلك برهنة على وجود زمن (فترة حث) في العمليات الداخلية وتأتي من ظاهرة ما قبل التفكك (predissociation) الملحوظة في الجزيئات الإسبكتروسكوبية، وفي هذه الطبقة للحزم الاهتزازية (vibrational bands) للجزيئات النشطة الموجودة ولكن التركيب الدقيق المؤدي إلى دوران الجزيء غير موجود، والتوضيح المحدد لهذا التأثير وهو أن الجزيء المثار إليكترونيا موجود لفترة زمنية قصيرة، وهي حوالي (10^{-13}s) بعد تفاعله كيميائيا، هذه الفترة الزمنية كافية بقدر كبير لحدوث عدة اهتزازات (الفترة الزمنية) (10^{-13}s) ، وهذه الفترة ليست كافية لعملية الدوران ، وبالتالي لا يوجد دوران للجزيئات.

نظرية هينشيلوود Hinshelwood theory

يؤدي تطبيق نظرية الصدمات لمعدل التفاعل على التفاعلات الجزيئية لنتائج مدهشة، فلو أن معظم الجزيئات تفقد طاقتها قبل تفاعلها فمن المتوقع أن المعامل (P) في المعادلة (10) وهي [$k = PZ \exp - E^{\pm}/RT$] تكون أقل من الوحدة بكثير، وعمليا ما تأخذ قيمة مقدارها ($10^4 - 10^3$).

والسبب في ذلك معامل بولتزمان (Boltzmann facter) والمقدار $\exp(-E^{\pm}/RT)$ اللذان يستخدمان لحساب الكسر الجزئي للجزيئات النشطة التي لا تسمح لدرجة التذبذب الحرة في الجزيء (بمعنى أنها حاملة للطاقة؛ ولكن ليست لدرجة سماحية الجزيء للتفاعل)، ولقد لوحظ بواسطة هينشيلوود لو أن طاقة التنشيط ($E^{\pm}$) تتوزع بين عدة درجات من الذبذبة الحرة) الكسر الجزئي للجزيئات التي تحمل طاقة هي:

$$\frac{(E^{\pm}/RT)^{s-1}}{(s-1)!}\exp-E^{\pm}/_{RT} \qquad -8$$

حيث (s) – عدد درجات الذبذبة الحرة في الجزيئات عديدية الذرية فإن (s) تكون كبيرة.

ولو أن (s) مساوية الوحدة = 1 ، فالمعادلة (8) تختزل إلى:

$$\frac{(E^{\pm}/RT)^{0}}{O!}\exp\left(-E^{\pm}/_{RT}\right)$$

فلو أخذنا 1 = O! = (X^0) والمعادلة (8) تختزل إلى الشكل العادي (normal form) لمعامل بولتزمان، أعني $\exp\left(-E^{\pm}/_{RT}\right)$.

والتعبير (8) يصبح كبيراً إلى حد بعيد من $\exp\left(-E^{\pm}/_{RT}\right)$ عندما (s) تكون أكبر من واحد، إذاً لو أن E = 80.0 kj mol^{-1} و s = 8 عند 298K .

$$\frac{(E^{\pm}/RT)^{s-1}}{(s-1)!}=\frac{1}{7!}\left(\frac{80000}{831\pm298}\right)^{7}=9.36\times10^{6}$$

القيمة (s) التي تحسب للنتائج المعملية عادة ما تكون أقل بدرجة من الذبذبة الحرة، وربما يعود إلى العدد المحدود لدرجة الذبذبة الحرة الكائنة الداخلة في تكوين المتراكب الانتقالي (Transition complex) .

كما أنه أيضا توجد فترة زمنية مفقودة بين التفاعلات الأحادية الجزيئية للتنشيط الابتدائي وتكوين الحالة الانتقالية (Transition state)، وفي مثل هذه التفاعلات يجب أن نفرِّق بين الجزيئات الحاملة للطاقة والجزيئات النشطة (energized molecules & activated) فالجزيئات التي يمكن القول عنها بأنها حامل للطاقة (energized) هي التي تمتلك طاقة تنشيط (activation energy) بالرغم من أن هذه الطاقة يمكن أن تتوزع على مختلف أجزاء الجزيء. فعندما تكون هذه الطاقة موجودة على جزيء أو في جزء للجزيء لتخضع للتفاعل، فإن الجزيء يصبح في هذه الحالة نشطًا activated ، فعملية التحويل من طاقة محمولة إلى طاقة نشطة يوجد زمنًا مفقودًا مميزًا للتفاعلات الأحادية الجزيئية.

فمعالجة هينشيلوود تفترض أو تحسب أن الزمن المفقود يرجع إلى عملية انتقال الطاقة مؤكدة داخلة في التفاعل، هذه النظرية تسمح أيضا لهذه الحقيقة بوجود طاقة زائدة

في الجزيئات الحاملة للطاقة والتي بها تحول إلى طاقة نشطة قادرة على الدخول في التفاعل، والتي تساعدها بسرعة لعملية التفاعل.

نظرية كل من رايس، رامسبير جر، كاسيل وسلاتر
The R R K and The Slater Theories

هذه النظريات باختصار تعطي تفسيراً لكيفية انتقال الجزيئات الحاملة إلى جزيئات نشطة، هذه النظريات تفترض أن الطاقة يمكن أن تمر بحرية بين مختلف الاهتزازات من خلال كل اهتزازة للجزيئات الحاملة للطاقة. إذاً معدل التحول يكون قيمة مماثلة للتردد الاهتزازي للجزيئات الحاملة للطاقة.

وطبقا لنظرية سلاتر؛ الطاقة لا تنتقل بحرية كاملة بين الأشكال المختلفة للتردد في الجزيء، بدلا من حدوث التفاعل بناءًا على عدة عوامل محددة في الجزيء مثل طول الرباط الذي يتطلب قيمة حرجة، وهذا يمكن حدوثه عندما يحدث اهتزازاً محدداً في جزيء مناسب أو يأتي إلى السطح، كما أدخل مرقص تحسيناً لنموذج RRK لعمل فترة سماح لعامل مثلا نقطة — الصفر في الطاقة والدوران للجزيء، وللدراسة المستفيضة لهذه النظريات فالقارئ يحتاج لعدة مراجع متخصصة في هذا المجال.

والبرهنة العملية لا تسمح بوضوح كامل الاختيار لعمل هذه النظريات ومن أصعب المواضع في الكيمياء الحركية، حيث لا يمكن التعامل بها هنا.

ولعدة أعوام تعتبر عملية تكسير خاص أكسيد ثنائي النتروجين تفاعلاً من الرتبة الأولى في الأوساط الغازية المتجانسة وليس تفاعل سلسلة، وهو ليس مطابقا لميكانيزم ليندمان إذ يظل تفاعل رتبة أولى عند أقل من 0.05 mmHg ضغط جو.

* * *

ميكانيكية بعض التفاعلات في المحاليل
Some reaction mechanisms in solution

في هذا الجزء سوف نتعرض لميكانيزم بعض التفاعلات، والتي نتناولها الآن بشيء من التفصيل، ولا توجد أي محاولة تامة إلا اختباراً صغيراً فقط للتفاعلات يمكن أخذها.

وسوف نوضح تأكيدات على العلاقة بين نتائج تقصي الحركية وكل ميكانيكية التفاعل، ومن الملاحظ أنه توجد معلومات كثيرة قيمة حول الميكانيكية قيمت بواسطة دراسات الحركية وخصوصا عندما تتم في مدى واسع من العوامل، وهناك معلومات أخرى -على أي حال- تؤخذ من منابع غير حركية، إذا ليس هذا ممكن لرسم ملخص ثابت للدراسة الحركية منفردة.

أولا: سوف نعطي وصفاً لبعض العمليات الأولية في المحاليل، مع بعض المراجع لهذه الدراسة بواسطة تقنية الارتخاء (relax ation technique) للحجم الأول، ونصف بعض الأساسيات العامة المطبقة في التفاعلات العضوية المحددة المعلومة، ونعتبر فيها بعد ذلك بعض التفاعلات العضوية وإيجاد محاولة للعلاقات المختلفة بين التقنيات.

تفاعلات بواسطة انتقال بروتون
Proton-transfer reaction

قيس ثابت المعدل لعدد من التفاعلات باستخدام تقنية الارتخاء بواسطة (أيجين) (Eigen) والتي يتم فيها انتقال بروتون من جزيء إلى جزيء آخر فيكون إما متعادلاً أو مشحوناً. والمثال البسيط لمثل هذا التفاعل هو:

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$$

وأن ثابت معدل هذا التفاعل عند 25°C هو 1.4×10^{11} لتر مول$^{-1}$ ثانية$^{-1}$ وقيم لبعض التفاعلات الأخرى التي دونت بالجدول رقم (1) لمثل هذا النوع، ثابت معدل لتفاعلات يتم فيها انتقال بروتون إلى أيون الهيدروكسيل أعطيت بالجدول (2) .

جدول (1)

ثابت المعدل لتفاعلات انتقال – بروتون في وجود أيون الهيدرونيوم عند 25°C .

Reaction	Rate constant (litre mole^{-1} sec^{-1})
$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$	1.4×10^{11}
$H_3O^+ + SH^- \rightarrow H_2O + H_2S$	7.5×10^{10}
$H_3O^+ + F^- \rightarrow H_2O + HF$	1×10^{11}
$H_3O^+ + SO_4^{--} \rightarrow H_2O + HSO_4^-$	1×10^{11}
$H_3O^+ + HOCOO^- \rightarrow H_2O + H_2CO_3$	4.7×10^{10}
$H_3O^+ + CH_3COO^- \rightarrow H_2O + CH_3COOH$	4.5×10^{10}
H_3O^+ + imidazole* $\rightarrow H_2O$ + imidazolium$^+$ ion	1.5×10^{10}
$H_3O^+ + (CH_3)_3N \rightarrow H_2O + (CH_3)_3N^+H$	2.5×10^{10}

جدول (2)

ثابت المعدل لبعض التفاعلات لانتقال – بروتون في وسط قاعدي عند 25°C

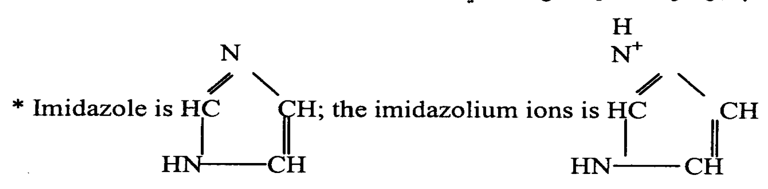
Reaction	Rate constant (litre mole^{-1} sec^{-1})
$HO^- + NH_4^+ \rightarrow H_2O + NH_3$	3.3×10^{10}
$HO^- + CH_3NH_2^+ \rightarrow H_2O + CH_3NH_2$	3.7×10^{10}
$OH^- + HOOCCH_2NH_3^+ \rightarrow H_2O + HOCCH_2NH_2$	1.1×10^{10}
HO^- + imidazolium$^+$ $\rightarrow H_2O$ + imidazole	2.3×10^{10}
$HO^- + HOCOO^- \rightarrow H_2O + CO_3^{2-}$	7×10^{9}

وهذه التفاعلات كلها سريعة، ومعدل تفاعلاتها أساسا هو معدل انتشار الأيونات ببعضها البعض، والفرق الوحيد بين المعدلات يمكن شرحه في جزئية التفاعل الإلكتروإستاتيكي بين الأيونات المتفاعلة (الكهربية الساكنة)، ومن ثم نجد معدل التفاعل بطيء أو صغير للتفاعلات بين أيونات تحمل نفس العلامة من الشحنة كما في حالة هذا المثال.

$+ OH^- \rightarrow$ $+ H_2O$

فثابت معدل التفاعل صغير جدًا وهو حوالي 10^7 litre $mol^{-1}sec^{-1}$ ، وهـذه القيمـة الصغيرة تعود إلى تأثير الرابطة الهيدروجينيـة بـين مجموعـة الهيدروكـسيل ومجموعـة ذرة الأكـسجين – المتـصلة بـالكربون (أكـسجين كربونيـل) وكأسـلوب مـشابه نلاحـظ أن تفاعلات انتقال البروتون بين الأحماض والقواعد التي تشتمل القواعد والأحمـاض مثـل (الحمض وأيونه السالب الشحنة) عملياتها سريعة جدًا. وتفاعلاتها إما مساوية أو تسلك الطريقة المهمة الآتية وهي انتشار الأيونات ببعـضها وتفاعـل هـذا النـوع يعـرف ويعـين بالانتشار diffusion controlled .

ومن الملاحظ من الجدول (1) والجدول (2) أن عملية تفاعل إميـدازول Imidazole اكتساب بروتون وتكون سريعة، وفي تفاعلات أيون Imidazolium انتقال بروتون.



تفاعلات انتقال - إلكترون
Electron-transfer reactions

أبسط هذه التفاعلات وهو انتقـال إلكـترون أو فقـد إلكـترون مـن عنـصر، وهـذه التفاعلات يمكن تمثيلها كما يلي:

$$Na \rightarrow Na^+ + e^-$$

ويمكن حدوث عملية إزالة الهيدرجة كما يلي:

$$NaH \rightarrow Na + H^+ + e^-$$

وهذه التفاعلات ما هي إلا عمليات أكسدة واختزال في نفس الفترة الزمنية للتفاعل وأشهر هذه الأمثلة أكسدة الكروم بواسطة الحديديك ليكون الناتج حديدوز وكروميك:

$$Fe^{+3} + Cr^{+2} \rightarrow Fe^{+2} + Cr^{+3}$$

والعملية هي انتقال إلكترون (فقد) ليكتسب من ناحية أخرى بواسـطة الحديـدوز. ولوضوح نوع المتراكبات النشطة لهذه التفاعلات يمكن تفسيرها كما يـلي: وجـود قنطـرة متراكب نشط. وفي هذه الحالة يحدث ارتباط لاثنين من الأيونات بواسطة جزيء المذيب. وهذا يعني أن المذيب ينسق بين الإطارات الخارجية لكل من أيونات التفاعل، وكما يمكن

تمثيل مثـل هـذا التفاعـل كـما في المثـال الـسابق (حديـديك – كرومـوز) انتقـال جزئـي للإلكترون:

$$Fe^{+3} \ldots\ldots\ H_2O \ldots\ldots\ Cr^{+3}$$

وهو ما يمثل بالخط المتقطـع. الهيكـل الثـاني للمتراكـب النـشط وهـو نـوع الإطـار الخـارجي Outer sphere type . حيـث لا يوجـد تفـسير لتنـسيق الإطـار الخـارجي للأيونات، ويمكن تحقيق ذلك؛ أن الإلكترون ينتقل أولا إلى المذيب ثم بعد ذلـك ينتقـل من المذيب إلى الأيون، وعلى العمـوم مثـل هـذه الظـروف تحـدث في المـذيب أو الوسـط الأمونيي؛ ولكن لا يشبه الماء أو لا يكون في الماء.

وعديـد مـن النظريـات التـي تتنـاول هـذه الظـاهرة (التفـاعلات بواسـطة انتقـال الإلكترون، الأكسدة – الاختزال)، أحد هذه المشاكل الصعبة، التـي لم تظهـر حتـى الآن طريقة معالجة هذا الأمر بطريقة مُرضية أو لا يعمل بها في المناقشة الحالية ولنا أن نـشير إلى أن بعض العوامل التي لها تأثير مهم على معدل انتقال الإلكترون بناءً على الأيونات كما في الجدول الدوري فمثلاً:

١ – **حجم الأيون**: كلما قل حجم نصف القطر قلت المسافة بين أنصاف الأقطار وبين مراكز الأنوية مما يزيد من عملية انتقال الإلكـترون وحدوثـه، (وهـذا ممـا يوجـد) تنـافر كولومبي أكبر في الحالة النشطة Coulombic repulsion .

٢– **طبيعة وجود الأيونات الأخرى**: التنافر الكائن بين الأيونات المتفاعلة يمكـن أن تتناقص بواسطة إدخال أيونات ذات شحنة مخالفة بين الأيونات، وتعـرف هـذه العمليـة بالمتراكب الوسيط وسيط (كوبري) as a bridged complex .

٣– **ضرورة إعادة توزيع الإطـار الخـارجي**: فرضـت بعـض القيـود عـلى انتقـال – إلكـترون بواسـطة قاعـدة فرانـك – كونـدن (Franck – Condon principle)، فمـن الضروري أو من المعروف أن أي عملية انتقال إلكترون تكون الحالة الإلكترونيـة في كـلا الأيونين متساويين قبل أي عملية انتقال، وهي العمليات أو أي عملية كيميائية تحتـاج إلى طاقة لاستمرار عملية التفاعل، وهذه الطاقة عـلى الأقـل مـساوية أو أكثـر بقليـل لطاقـة التفاعل، ومن الواضح أن التفاعـل يمكـن حدوثـه بواسـطة اخـتراق طاقـة الانتقـال أو الحاجز، على العكس بدلا من تسلقه، والتي ربما تكون بطيئة، ففي حالة الإطار الخـارجي

للمتراكب يأخذ المذيب مكانا لإعادة توزيع بعد أول تنسيق لإطار الأيونات للأيونات، (طاقة إعادة التوزيع معلوم صغيرة)، وهو يؤدي إلى معدل انتقال أكبر منها مع جسر المتراكب.

ومن هنا نلاحظ لبعض التفاعلات أن جسر المتراكب النشط له دور في التفاعل. ولقد لوحظ في عملية انتقال إلكترون بين الحديدوز والحديديك في وجود حمض الكبريتيك كعامل حفاز لتعجيل معدل الأكسدة والاختزال، ولقد اقترح أن أيون كبريتات الهيدروجين الأحادية HSO_4^- تلتصق بأيون الحديدوز كما $[(H_2O)_5 FeOSO_3H]^+$ وأيونات الكبريتات بأيون الحديديك $[(H_2O)_5FeOSO_3]^+$.

فعندما تحضر الأيونات مع بعضها فقد أقترح وجود متراكب نشط حيث يكون البروتون قنطرة أو جسر بين الأيونين، وعملية انتقال هذا البروتون يكون مكافئا لانتقال الإلكترون في نفس الاتجاهات.

ويمكن تمثيل هذه المعادلة كما يلي:

$$[(H_2O)_5\ FeOSO_3]^+ + [(H_2O)_5FeOSO_3]^+ \rightarrow \text{المتراكب النشط}$$

$$\leftarrow [(H_2O)_5FeOSO_3 \ldots H \ldots O_3SOFe(H_2O)_5]^{++}$$

$$[(H_2O)_5\ FeOSO_3]^+ + [(H_2O)_5FeOSO_3H]^+$$

وعلى أي حال مثل هذه التفاعلات معقدة الميكانيزم ولا يوجد ميكانيزم واضح وبيّن، وأيضا دليل آخر على وجود المتراكب النشط (المرحلة النشطة activation state، أو bridge complex باتخاذ هذا التفاعل من تفاعلات الأكسدة – الاختزال ما بين الكوبلت ، الكروم:

$$[(NH_3)_5\ OCl]^{++} + Cr^{++} \rightarrow Co^{++} + CrCl^{++} + 5NH_3$$

حيث تكون الأمونيا أيون الأمونيوم في المحلول الحمضي ومن الواضح أن $[CrCl^{++}]$ لا يتكون بالتفاعل بين أيون الكروميك وأيون الكلوريد، ولمثل هذه التفاعلات لقد لوحظ أن انتقال – إلكترون بواسطة حدوث القنطرة مع بعض الليجندات (Ligands) – الكلابية مثل الهاليدات، الثيوسينات، الكبريتات، الفوسفات والماء، بعض ثوابت هذه التفاعلات لبعض تفاعلات متراكبات أيون الكروميك مع الكروموز كما هو مبين في جدول (3) . وكما هو ملاحظ من الجدول أن المعدل يزداد في اتجاه هذه السلسلة $I > Br > Cl > F$ وهذا يؤكد رؤية أن عملية انتقال إلكترون تفضل أن تأخذ مكان خلال الليجاند

– الكلابية عن الالتصاق مباشرة بين الذرات الفلزية Metal ions كما في بعض الأمثلة لتفاعلات تحدث بواسطة الإطار الخارجي للمتراكب وهي:

$Mn`O_4^{--} + MnO_4^{-} \rightarrow MnO_4^{-} + Mn`O_4^{--}$ and;

$Fe`(CNS)_6^{4-} + Fe(CNS)_6^{3-} \rightarrow Fe(CNS)^{3-} + Fe`(CNS)_6^{4-}$

جدول (3)

ثابت المعدل للتفاعل بين المتراكبات للكروميك والكروموز

Reaction	Temperature (°C)	Rate constant (litre $mole^{-1}$ sec^{-1})
CrF^{++}	27	2.6×10^{-2}
$CrCl^{++}$	0	9
$CrBr^{++}$	0	60
$[(NH_3)_5CrF]^{++}$	25	2.7×10^{-4}
$[(NH_3)_5CrCl]^{++}$	25	3.2×10^{-2}
$[(NH_3)_5CrBr]^{++}$	25	3.2×10^{-1}
$[(NH_3)_5CrI]^{++}$	25	5.5

تفاعلات عضوية تتم بالاستبدال
Organic substitution reactions

العديد من التفاعلات العضوية تخضع لعمليات الاستبدال – كما يلي:

$$R + N - X \rightarrow N - R + X$$

عموما يحدث ميكانيزم لمثل هذه التفاعلات في المحاليل بتحليل مغاير، وهي أن عملية كسر الرباط لا يعطي شقوقًا حرة ثنائية، ولكن هذا الكسر يحدث فصلاً للشحنات. ونفترض مثلا أن R أيون سالب أو سالب الطرف لجزيء ثنائي القطبية (dipole)، فعندما يتصل بالجزيء (N – X) يحدث تحول لكثافة شحنة إلكترونية من (N) إلى (X) ، في نفس الوقت كثافة إلكترونية تحول إلى (N) ، ولو أن (R) جزيئاً متعادلاً فتكون محصلة المتراكب النشط يمكن تمثيله كما يلي:

$$R^{\delta+} \ldots\ldots. \; N \ldots\ldots \; X^{\delta-}$$

ولو كانت (R) سالبة (أيون سالب) فإن المتراكب النشط هو:

$$R^{\delta-} \ldots\ldots. \; N \ldots\ldots \; X^{\delta-}$$

وفي كلا الحالتين فإن الشحنة الكامنة على (N) ستكون صغيرة، وهي إما أن تكون موجبة أو سالبة ويكون الناتج المتفاعل سالب الشحنة للأيون (X^-) والمركب (R-N).

أبسط الأمثلة لمثل هذا النوع من التفاعلات وهو تحلل لكلوريد الألكيل بواسطة أيون الهيدروكسيل كعامل حفاز.

$$OH^- + R - Cl \rightarrow ROH + Cl^-$$

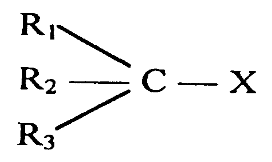
وهذه الاستبدالات مثلا (OH^-) في هذه الحالة (المجموعة) تسعى تجاه المركز الموجب لتدفع بالإلكترونات على الجانب الآخر الكاشف المحب للإلكترون، أي الدافعة تجاه المركز السالب تعمل على سحب إلكترونات منه، وعمومًا يوجد طريقتين لتمييز الحركية في تفاعلات الاستبدالات المحبة للنواه يمكن حدوثها، ويمكن الإشارة إليها مثل ميكانيزم (S_N2, S_N1) . فبالنسبة لميكانيزم (S_N1) (الاستبدال، محب النواة، أحادي الجزيئية) (unimolecular, Subsitution, nucleophilic) فيكون الميكانيزم تأينه بطيئاً في بادئ الأمر لـ ($N - X$) ، ويتبعه بتفاعل سريع لأيون (N^+) مع كاشف محب للنواه.

$$NX \xrightarrow{Slow} N^+ + X^- .$$

في هذا النوع من الميكانيزم أولا في المرحلة البطيئة هي مرحلة تعيين المعدل، والمعدل في مثل هذه الحالة يتناسب طرديا مع المركب (NX) وليس مع الأيون (R) ، والتفاعل في هذه الحالة رتبة أولى، والتأين الأولي في هذه الحالة عادة ما يكون أحادي الجزيئية، ولكن من المعلوم أن جزيئات المذيب ربما تأخذ مكاناً مهماً في مثل هذه العملية.

وبالنسبة للميكانيزم (S_N2) حيث إن التفاعل يتم على خطوة واحدة ويدخل بهجوم بواسطة (R) على المركب (NX)، والتفاعل في هذه يعد تفاعلاً من الرتبة الثانية، ومعدل التفاعل يتناسب مع تركيز كل من المواد المتفاعلة. وميكانيزم (S_N1) ربما يشير للحالة النهائية للميكانيزم (S_N2) ، وعلى العموم ميكانيزم (S_N2) – كاشف محب للنواة يساهم في تأين للرباط (NX) ، وعندما يكون المذيب هو الكاشف المحب للنواة نفسها فعليه لا يوجد فرق بين هذه الطريقتين، والرتبة تكون واحدة في كلا الحالتين.

وكما يوجد فرق بين المجسمات الكيميائية في نتائج التفاعل في كلا الحالتين، ولننظر إلى هذا التفاعل كمثال وهو تحلل هاليدالكيل.



حيث (X) والمجموعات الثلاثة الأخرى المختلفة المتصلة بذرة الكربون فلو أن التفاعل يتم بواسطة الميكانيزم الأول (S_N1) فإن الأيون $(R_1R_2R_3C)^+$ سوف يتكون ويميل ليعطي هيئة مسطحة (planar configuration) ، وعند ذلك الأيون يتفاعل مع جزيء الماء أو أيون الهيدروكسيل، فعلى أي حال توجد فرصة متساوية تقريبا لمجموعة الهيدروكسيل لتصبح متصلة من كل ناحية (جهة) لتنتج كحول $R_1R_2R_3COH$ ويكون الناتج مخلوطاً راسيمي (مرازم) Racemic mixture ، وعملية الريسمة ليست تامة تماما، حيث الوسط المحيط ربما ليس على نحو متساو على جانبي الأيون، فمثلا أيون الهاليد، يمكن أن يلتصق بواسطة التجاذب الإلكتروإستاتيكي الوجه الجانبي، ويكون ناتج التفاعل في هذه الحالة يفضل لتكوين مجسم أيسوميري واحد (stereoisomer) ، وعلى الجانب الآخر بالنسبة للمكانيزم (S_N2) يكون الاتصال بوسيلة المحب للنواة على وجه الشكل الرباعي للكربون المقابل لذرة الهالوجين، والناتج في هذه الحالة يكون انعكاسي لتركيب المجسم الأيسوميري، مثل هذا الانقلاب يعرف بانقلاب أو بتغير والدن (Walden inversion) ، ويمكن تمثيله كما يلي:

$$HO^- + R_1R_2R_3C-X \longrightarrow HO^{\delta-}\cdots C(R_1)(R_2)(R_3)\cdots X^{\delta-} \longrightarrow HO-C(R_1)(R_2)(R_3) + X^-$$

ولنا أن نرى أن الرتبة الحركية لوحدها ليست كافية للتعرف على المكانيزمين حيث إن التفاعل في حد ذاته يتم في وجود مذيب؛ لذلك يمكن لنا أن نضيف بعض التوصيفات ربما توصل لقرار للميكانيزم.

١ - دراسة المجسمات الكيميائية (Stereochemical) كما تم مناقشته سابقا وهو، تعيين درجة الانقلاب أو الريسمه Racemization . مثل هذه الدراسة بالطبع تطبق مباشرة فقط للمتفاعلات التي يوجد لها أشكال نشاط ضوئي.

٢ – دراسة تأثير مجموعات الاستبدال، وسيتم دراستها فيما بعد.

٣– دراسة تغير المذيب: المذيبات الأيونية، تعطي ميكانيزم (S_N1) وتأثيرها على ميكانيزم (S_N2) بسيط.

٤ – دراسة معدل التبادل بالمقارنة مع معدل التفاعل، وسيتم دراسة مثل ذلك فيما بعد بالأمثلة.

تأثير مجموعات الاستبدال Substituent effect

لنعتبر الآن الدراسة على تفاعل الاستبدال المحب للنواة، فلو أن مثل هذا التفاعل يتم بالميكانيزم (S_N1) فتكون خطوة المعدل يمكن أن تتم بهذه المعادلة:

$$NX \rightarrow N^{+} + X^{-}$$

ويمكن أن يكون الاستبدال على الكاشف المحب للنواة (Nucleophilic) (R) ولهذا لا يوجد عدم تغير في معدل التفاعل، ويعين تأثير الاستبدال في المركب NX بطريقة سهولة تأثير تأينها، فكما نلاحظ أن مجموعة الميثيل تعطي حثاً موجباً، بمعنى تأثير تنافر– إلكترون (electron – repelling effect)؛ لذا فإن عملية الاستبدال لمجموعة (الميثيل) إلى (N) سوف تؤيد التأين وعليه تحدث زيادة في معدل التفاعل، ويلاحظ أيضا تحلل ثالثي كلوريد البيوتيل أكثر من أيزوكلوريد البروبيل في الماء وهذه النتائج تؤيد أن مثل هذه التفاعلات تتم بواسطة الميكانيزم (S_N1) ، وأما بالنسبة لميكانيزم (S_N2) يعد صعباً جدًا لو تم هذا التفاعل بالاستبدال المحب للنواة.

$$R + NX \rightarrow R - N + X$$

واستبدال مجموعة الميثيل في البيريدين كمثال، تزداد مع سهولة انتقال إلكترون من ذرة النتروجين، عليه يحدث زيادة لمعدل الاستبدال المحب للنواة. ويكون تأثير الاستبدال على الجزيء (NX) عديد الميزات، حيث الاستبدال يؤدي إلى زيادة أو سهولة تأين الرباط (N – X) وبالتالي يؤدي إلى زيادة في تفاعل (R and N) ، فلنفترض هذا المثال لعملية الاستبدال التي تزيد الشحنة الموجبة على (N) وشحنة سالبة على (X) بناءً على الشكل التمثيلي:

$$R + N^{\delta-} X^{\delta-} \rightarrow R\,N + X$$

حيث (δ) تشير إلى التغير في الشحنات المؤثرة، وهذا التأثير يزيد في عملية التجاذب بين (R and N) ، وتقلل من التنافر بين N, R . وأولى هذه العمليات، زيادة في التجاذب

بين N ، X ، الذي يؤدي إلى زيادة في طاقة التنشيط وعليه تبطئ معـدل الاسـتبدال، ولـو حدث العكس فإن طاقة التنشيط تصبح قليلة وزيادة في عملية الاستبدال، هذين التأثيرين يعملان عكس كل منهما الآخر، في معظم التفاعلات (S_N2) التي درست، والتفاعل بـين جزيئات المواد المتفاعلة يلاحظ أنها مهمة، وهذا يعني أن التفاعل في حالة (S_N2) مخـالف أو مغاير لعملية التفاعل في حالة (S_N1) بـالطبع في حالـة الميكـانيزم، وهـذا التخـالف في السلوك قد يستخدم حتميا للتعرف على كلا التفاعلين من حيث الميكـانيزم، وهـذا يعنـي من الممكن أن التفاعل في حالة (S_N2) يمكن أن يقترب من التفاعـل (S_N1) ، لـو اعتبرنـا عملية التأين للرباط الموجود بين كل من (X , N) في الحالة النـشطة والاقـتراب البـسيطة من الجزيء (R) .

ولنذكر هذا المثل من التفاعل في حالة التنافر بين (R) والجزيء (NX) وهـذا يمكـن تمثيله في المثال وهو التفاعل بين ثنائي ميثيل أنيلين ويوديـد الميثيـل لتكـوين ملـح ربـاعي الأمونيوم .

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3I \rightarrow C_6H_5N\,(CH_3)_3^+\ I^-$$

بعض النتائج الحركية لهذا التفاعل في محلول نتروبنـزين كـما في جـدول (4) ، حيـث يلاحظ تأثير مجموعات الاستبدال، والأصل في هذا الجدول هو عملية توزيع مـن حيـث النقص في تأثير الشحنة السالبة على ذرة النتروجين، وكلما تصبح ذرة النتروجين قليلـة في إعطاء إلكترون مما يؤدي إلى زيادة في الطاقة التنـشيطية وعليـه يحـدث إنقاصـاً في معـدل التفاعل.

جدول (4)

دراسة كيناتيكية لتفاعل بين يوديد الميثيل وثنائي ميثيل أنيلين في محلول نتروبنزين

Substituent	Rate constant at 60°C (litre mole^{-1} sec^{-1})	Energy of activation (k.cal)
P-OCH_3	5.60×10^{-3}	11.7
P-CH_3	2.53×10^{-3}	12.3
(H)	7.72×10^{-4}	12.8
P-Br	2.55×10^{-4}	13.7
p-Cl	2.13×10^{-4}	13.9

Hydrolysis of Alkyl halides تحلل هاليدات الألكيل

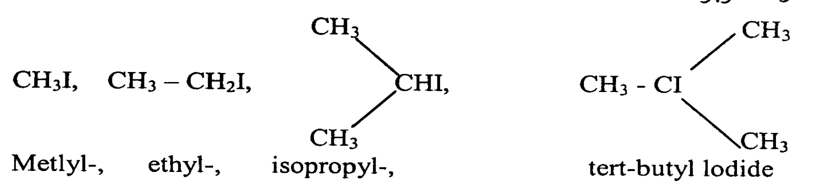
التحلل لهاليدات الألكيل تمثل أبسط المجاميع لتفاعلات الاستبدال العضوية وعملية التحلل أساسا تحدث إما في وجود ماء أو أيون هيدروكسيل، وكل منهما كاشف محب للنواة، وعليه فمن الممكن أن يتم التفاعل بكلا المكانيزمين وهما (S_N2, S_N1) والطريقة الأولى في الميكانيزم (S_N1) تحدث على هذه الصورة.

$$R - X \xrightarrow{Slow} R^+ + X^-$$
$$R^+ + OH^- \xrightarrow{Fast} ROH$$
$$R^+ + H_2O \xrightarrow{Fast} ROH + H^+$$

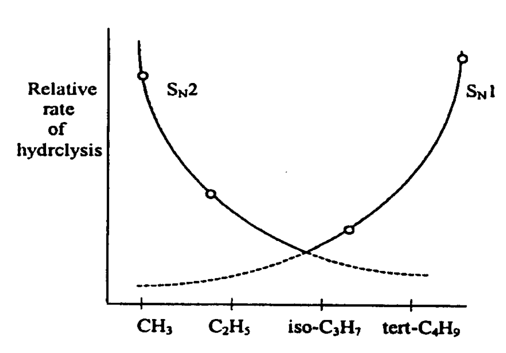
R^+ من الملاحظ إنتاجه في الخطوة الأولى وتعرف بأيون الكربونيوم، ومعدل مثل هذا التفاعل يزداد بإدخال إلكترون محرر (+1) مستبدل مثل CH_3^+ والموجودة في حالة التأين الأولى، علاوة على ذلك معدل التفاعل من الملاحظ أنه لا يعتمد على تتابع التفاعل بإدخال OH^- أو جزيء الماء.

ولو تم التفاعل بالميكانيزم (SN_2) بالأحرى فإن معدل التفاعل يعين بسهولة مع الهاليد ألكيل في اكتساب إلكترون من كاشف محب النواة، وعليه فمعدل التفاعل يزداد مع تحرر الإلكترون المحب للنواة (Nucleophilicity)، ويقل لو أن إلكترون الاستبدال المفقود يذهب إلى مجموعة الكيل R .

ومن الإمكان تماما تغير الميكانيزم في سلسلة الاستبدال، وأول الأمر من استهل هذا التغير كان بواسطة جليف هوغيس، وانجولد Gleave, Hughes and Ingold في عملية التحلل لأبسط هاليدات الألكيل لهذه السلسلة ، حيث مجموعة الميثيل تضاف تدريجيا لذرة الكربون.



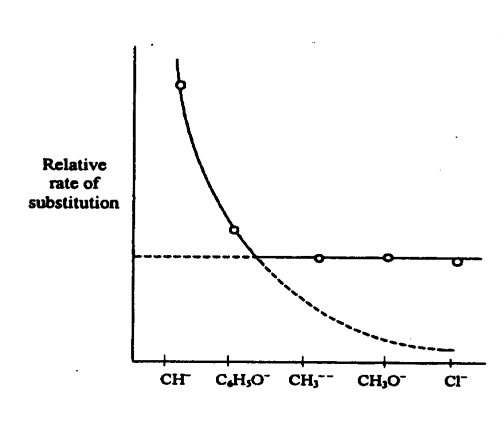
كما هو ملاحظ من الشكل (6) بإضافة مجموعة ألكيل – الميثيل تقلل معدل ميكانيزم تفاعل (S_N2) وفي نفس القوة يزيد من معدل ميكانيزم تفاعل (S_N1)، أي إن التفاعل إلى حد ما سوف يتم بواسطة ميكانيزم يتضمن رتبة أعلى.



شكل (6)

معدل تحلل مجموعات الميثيل، الإيثيل، أيزوبروبايل وثالثي بيوتايل اليود. حيث يلاحظ تغير المنحنى مع تغير الأوزان الجزيئية .

وهذا يعني أن التفاعل يتم أو يحدث بواسطة (S_N1) – ميكانيزم للمجموعات ذات الوزن الجزيئي الأقل ثم يتغير إلى ميكانيزم (S_N1) مع الأوزان الكبيرة، ويلاحظ أن ميكانيزم (S_N1) يصبح أكثر أهمية من (S_N2) لاستبدال مجموعة الميثيل ، ومع تغير كاشف محب النواة ليصبح أقل تدريجيا كما في شكل (7) تدريجيا يصبح (S_N2) أقل أهمية حتى يصبح في آخر الأمر ميكانيزم (S_N1) يأخذ قدراً عالياً من الأهمية عندما كاشف المحب للنواة ليصبح أيضا أقل مشاركة في التفاعل.



شكل (7)

معدل استبدال أيون الهاليد من هاليد الالكيل حيث يلاحظ من الاستبدال الاختلاف مع الأيون المهاجم المحب للنواة

المجاميع الفاينايل والمجاميع الحلقية الهاليدية هي فقط التي يحدث لها تحلل بصعوبة . والسبب يرجع إلى وجود رنين الذي بدوره يمنع تأين أيون الهاليد ويصبح

التفاعل أكثر صعوبة في كل من S_N1 ، S_N2 .

$$- C = C - X \rightleftharpoons - C - C = X^+$$

تحلل الإستر
Hydrolysis of Esters

عملية التحلل للإستر تتم بعدة عوامل مساعدة، مثـل الحمـض، القاعـدة كعوامـل مساعدة، وخصوصا هذين العاملين لهما أهمية في الوسط المائي، وحالـة خاصـة، حيـث يتكون H_3O^+ , OH^- ، وعمومًا توجد عوامل حفازة أخرى مثل الإنزيمات الخمائر وهي لها تأثير أكبر من الحمض والقاعدة H_3O^+ , OH^- على التوالي انظر الجدول (8) .

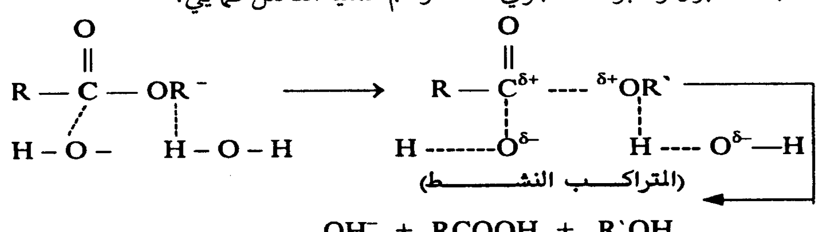
جدول (8)

مقارنة لثابت معدل التفاعل الثنائي الرتبة لتحلل الإستر

Ester	Catalyst	T(°C)	Rate constant (litr $mole^{-1} sec^{-1}$)	Activation energy (kcal)
Ethyl benzoate	H_3O^+	100.0	9.0×10^{-4}	19.6
Ethyl benzoate	OH^-	25.0	9.0×10^{-4}	17.7
Benzoyl-L-tyrosine ethyl ester	Chymotrypsin	2.50	9.0×10^{-4}	0.8
Methyl hydrocinnamate	Chymotrypsin	25.0	6.7	9.6

التحلل بواسطة الحمض القاعدة:

هذه الظاهرة وهي عمَلية التحلل بواسطة العوامل المساعدة بالحمض أو القاعـدة في المحلول المائي ما هي إلا إشارة تعبر بأن هذه العمليـة تـتم عمومـا بهجـوم محـب للنـواة (nucleophilic attack) عـلى ذرة الكربـون الكربونيـل (Carbonyl carbon atom) أو محب للإلكترون بهجوم على ذرة الأكسجين الكحولية، ففي حالة التحلل القاعدي إما تتم عادة بانتقال بروتون بواسطة جزيء الماء، وتتم عملية التحلل كما يلي:



$$OH^- + RCOOH + R`OH$$

وكما نجد في المنطقة الوسطية (المنطقة المتراكبة النشطة) يوجد شحنات جزيئية على عدة ذرات، فقبل عملية تكوين المتراكب النشط يحدث تكويناً آخراً أكثر ثباتاً كمرحلة وسطية ولها نفس التركيب الفراغي يشبه المتراكب النشط كما يوجد في مرحلة الميكانيكية السابقة.

وفي حالة تحلل الحمض يوجد انتقال بروتون من H_3O^+ إلى ذرة الأكسجين الكحولية، وهجوم محب للنواة بواسطة جزيء الماء على ذرة الكربون الكربونيل. وكما ترى عملية التحلل والتي تحدث على عدة مراحل:

$$1-\quad R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR' + H_3O^+ \xrightleftharpoons{\text{Fast}} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{+}{O}\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown R'\end{matrix} + H_2O$$

$$2-\quad H_2O + R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{+}{C}\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{matrix} \xrightarrow{\text{Slow}} R-\overset{\overset{\displaystyle O^-}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle \overset{+}{O}(H)_2}{|}}{C}}-O\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{matrix} \xrightarrow{\text{Slow}}$$

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^+H_2 \quad + \quad R\ OH$$

$$3-\quad R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^+H_2 + H_2O \xrightarrow{\text{Fast}} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + H_3O^+$$

وعلى أي حال لا يوجد بشكل قاطع حدود فاصلة بين الخطوات الثلاثة غير أن البرهنة في الخطوة الأولى هي أن التفاعل يتم بسرعة واتزان مسبق في الماء الثقيل D_2O عن الماء العادي.

نتيجة واحدة سجلت بواسطة بيندر (Bender) لكل من الحمض والقاعدة؛ حيث درس عدة إسترات معملية بالأكسجين (18) في مجموعة الكربونيل، ووجد أن عملية تبادل الأكسجين تحدث بسرعة عند التحلل، وهذا يتضمن ما قبل المتراكب النشط الأولى حيث يتكون بعض المكونات التي يمكن أن تتحول إلى أستر حر مع تبادل ذرة الكربون الكربونية، هذا المتراكب الوسطي يمكن تكوينه على هذا الشكل، أو ما يشبه متكون المتراكب في العملية أو الطريقة (2) .

$$\left[\begin{matrix} OH \\ | \\ R-C-OR' \\ | \\ OH \end{matrix}\right]$$

تأييداً لهذا الشكل في كل من تحلل الإستر في الوسط الحامضي والوسط القاعدي من العوامل الحفازة، حيث يوجد هجوماً محباً للنواة على ذرة الكربون الكربونيل، وانتقال بروتون إلى الأكسجين الكحولية في كلا الحالتين جدول (9) يبين تأثير مجموعة (NO_2) في المجموعة (R) للإستر والتي لها صفة جاذبة – إلكترون التي تقلل من طاقة التنشيط تزيد من معدل التحلل. وهذا يؤدي أو يعزز حقيقة وهي أن مثل هذا الاستبدال يعمل على هجوم سهل على ذرة الكربون الكربونيل، هذا التأثير الظاهر سائد وحيد في الحالتين، ففي حالة التحلل في الوسط الحمضي جزيء الماء يعمل مهاجماً محباً للنواة (تفاعل 2 كما سبق)، بينما في التحلل للوسط القاعدي فتكون الشحنة السابقة لمجموعة أيون الهيدروكسيل، وتأثير الاستبدال إذا هو المتوقع الأكبر في التحلل القاعدي، وهذا هو المطابق عمليا .

جدول (9)

تحلل الإستر في (٤٠٪ أسيتون + ٦٠٪ ماء) محلول

Ester	Catalyst	Frequency factor	Activation energy (kcal $mole^{-1}$)
	(litre $mole^{-1} sec^{-1}$)		
Acid hydrolysis at 100°C			
Ethyl benzoate	9.33×10^{-5}	9.6×10^{7}	20.3
Ethyl p-nitrobenzoate	1.15×10^{-4}	3.7×10^{7}	19.7
Ethyl p-toluate	8.13×10^{-5}	7.6×10^{7}	20.4
Alkaline hydrolysis at 25°C			
Ethyl benzoate	2.87×10^{-3}	1.5×10^{8}	14.6
Ethyl p-nitrobenzoate	2.44×10^{-1}	3.6×10^{8}	12.4
Ethyl p-toluate	1.16×10^{-3}	1.6×10^{8}	15.2

علاوة على ذلك فإن معدل التفاعل يعتبر عال، وطاقة التنشيط تتراوح بالمقدار 7-5 kcal في التحلل – القاعدي، هذا يمكن تفسيره على أساس الحقيقة بأن الهجوم المحب للنواة يكون أسهل للأيون ذات الشحنة السالبة. وأن الإنتروبي يتراوح من 20 - وحتى 30- $cal\ deg^{-1}\ mol^{-1}$ ولا يوجد بشكل واضح بيّن لتفسير هذه القيمة القليلة. داي (Day) وإنجولد (Ingold) اقترحا ستة تقنيات (ميكانيزم) لعملية تحلل الإستر حيث يوجد بعض الشواهد عمليا، والاثنان الأخيران الممكنان للآن لم يظهرا كما هو موضح بما

يلي بهذه الرموز للتقنيات الممكنة التي تعطي خطوة التحكم البطيئة والتي سوف

A – Acid hydrolysis | B – Base hydrolysis
1 – Unimolecular | 2 – Bimolecular reaction
X – acyl-oxygen scission | " – alkyl-oxygen scission

نطرحها كما يلي بالميكانيزم B`2, A`2 ، شكل واحد والذي شرح سابقا، التي يمكن تطبيقها على عديد من تحلل الإستر ات تحت أي ظروف عادية، الميكانيزم B`1 ، A``2 لم يلاحظ إلى الآن وبعض من هذه الصفات للثماني تقنيات والتي يمكن ملاحظتها في جدول (10) ، والذي يبين رتبة التفاعل، ويبين على أي الأحوال الاحتفاظ أو انقلاب للشكل، أو راسيمي، ففي حالة مجموعات الكيل المتماثلة R` – وأن الجدول أيضا يعطي متى تكون مجموعة إلكترون – تنافر في R`,R سوف تزيد (+) أو تقلل (–) لمعدل التفاعل، وعلى أي الأحوال المجموعات R`,R سوف تؤدي إلى إعاقة للتفاعل .

A`1

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR` + H_3O^+ \rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^+(R`)(H) + H_2O$$

$$\xrightarrow{solw} R-C^+=O + R`OH$$

A`2

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR` + H_3O^+ \rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^+(R`)(H) + H_2O$$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^+ + H_2O \xrightarrow{slow} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^+(R`)(H) + R`OH$$

$$\xrightarrow{+H_2O} RCOOH + H_2O^+$$

A`1

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR` + H_3O^+ \rightleftharpoons R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^+\begin{matrix}R`\\H\end{matrix} + H_2O$$

$$\downarrow \text{solw}$$

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C^+}-OH + R` +$$

A`2

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR` + H_3O^+ \rightleftharpoons R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^+\begin{matrix}R`\\H\end{matrix} + H_2O$$

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^+\begin{matrix}R\\H\end{matrix} + H_2O \xrightarrow{\text{slow}} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + R`-O^+H_3$$

B`1

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR` \xrightarrow{\text{slow}} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C^+} + R`O^-$$

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C^+}-2H_2O \longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} + OH + H_3O^+$$

$$R`O^- + H_2O \longrightarrow R`OH + OH^-$$

B`2

$$OH^- + R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR` \xrightarrow{\text{slow}} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + OR`^-$$

$$H_2O + OR` \longrightarrow R`OH + OH^-$$

B``1

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR` \xrightarrow{\text{slow}} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^- + R`^+$$

$$R`^+ + 2H_2O \longrightarrow R`OH + O_3H^+$$

$$B''2 \qquad R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR' \xrightarrow{slow} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^- + R'OH_2^+$$

$$R'OH_2^+ + H_2O \longrightarrow R'OH + O_3H^+$$

جدول (10)

ثمان تقنيات لتحلل الإستر

Mechanism	Configuration of R`	Substituent effect		Activation energy (kcal mol^{-1})
		R	R	
A`1	retention	0	+	No
A`2	retention	0	0	Yes
A``1	racemization	+	0	No
A``2	inversion	+	0	Yes
B`1	retention	0	-	No
B`2	retention	-	-	Yes
B``1	racemization	+	-	No
B``2	inversion	0	-	Yes

التقرير الكلي لهذه التقنيات ليست معلومة على خط مستقيم. وعليه فإن التأثيرات ليست واضحة تمامًا كما هو متضمن بالجدول (10) ويمكن إلى حد ما توضيح بعض التفاعلات وهو خلات الميثيل كما يلي: التحلل في وسط حمضي فإن الميكانيزم يجب أن يكون A`1 ، A`2 ، A``1 أو A``2. وبالنسبة لميكانيزم A``1 ، A``2 ، مجموعة الكيل – أكسجين الداخلة لهذا التفاعل سوف تزال، وهذا النوع بواسطة الملاحظة وهو أن التحلل – الحمضي للإستر العادي في الماء المحتوي على زيادة من الأكسجين (18) يعطي هذا الشكل.

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^{18}H \qquad \text{and} \qquad R'-OH$$

حتى أن الذرة المبينة الأكسجينية توجد في الحمض وليست في الكحول وعليه فإن عملية الكسر تقع بين ذرة الكربون والكربونيل وبين ذرة الأكسجين الكحول. ويقع

الاختبار بين التقنية A`1 , A`2 ، حيث كل منهما يوجدان الاتزان المسبق (للاتزان). بإدخال انتقال إلكترون إلى الإستر ، والاختلاف هو ميكانيزم (تقنية) A`1 وهو في الخطوة الثانية عبارة عن أحادي الجزيئية .

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^+(CH_3)(H) \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C^+} + CH_3OH$$

بينما في ميكانيزم A`2 يدخل جزيء الماء

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^+(CH_3)(H) + H_2O \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^+(H)(H) + CH_3OH$$

$$\xrightarrow{H_2O} CH_3COOH + H_3O^+$$

في الحالة السابقة المتراكب النشط يختلف بدءًا من الحالة الابتدائية إلى حد ما في امتلاك رابطة كربون – أكسجين طويلة، والتي أيضا تمتلك قيمة إنتروبي عالية نسبيا وحجماً عن الحالة الابتدائية ، وفي ميكانيزم A`2 ، يوجد مشاركة من جزيء الماء المتعادل وبالتالي سوف يؤدي إلى نقص في الإنتروبي والحجم، بالإضافة إلى الميزة البولارية في المتراكب النشط الذي به يؤدي إلى فقد أكثر في الإنتروبي والحجم .

البرهنة الآتية قد تستخدم لتفرقة بين ميكانيزم A`1 ، A`2 وكذلك بالنسبة لتحلل الإستر في الوسط الحمضي (خلات الميثيل) و الإستر ات المشابهة التي تبين بأن ميكانيزم A`2 هو أصح واحد.

١ – قبيل معدل التفاعل وبناءً على قرب وبعد مجموعة الاستبدال من مركز التفاعل، وأيضًا التأثير بناءً على المجموعة الاستبدالية أما مجموعة حث عادية أو تأثير عملية الرنين للمجموعة النشطة.

٢ – يعمل التفاعل بشدة مع زيادة ثابت العزل (DC) للمذيب مما يدل أو يظهر بولارية (استقطابية) المتراكب النشط كما في تقنية (ميكانيزم) (A`2) .

٣ – طاقة الإنتروبي للتنشيط هي $21\ cal\ deg^{-1}\ mol^{-1}$ – . هذه القيمة هي مجموعة (ΔS) الكلية لطاقة انتقال الإلكترون وطاقة التنشيط ($\Delta S_2^{\pm}$) للخطوة البطيئة – خطوة

التحكم. علما بأن (ΔS) متوقعة صغيرة إلى حد ما وموجبة الإشارة، $\Delta S_2^{\ne}$ - التنشيطية دائمًا تكون سالبة، كما جاء سابقا من الشرح ليبين أن التقنية (A'2) هي السائدة.

٤- مقدار التنشيط للتفاعل، الذي تم حسابه بواسطة الضغط الهيدروإستاتيكي على معدل التفاعل $- 8.3\ cm^3\ mol^{-1}$ ، ولقد أتم دراسة هذا الموضوع واللي (whally) ووجد أن ذلك مرتبط أكثر مع (A`2) أكثر من ميكانيوم (A`1) ، وقد فسر ذلك بناءً على التغير في الاتزان المسبق المتوقع (pre-equilibrium) ، وهو صغير، ولهذا نجد خطوة التحكم (خطوة المعدل) ربما تدخل مقدار سالب للتنشيط.

تفاعل الأسيتون واليود: The reaction of acetone with Iodine

تفاعل الهلجنة للأسيتون تم بواسطة لابوورث Lapworth (1904) وأول ما أعطى ميكانيكية لمثل هذا التفاعل في وسط حمضي عند درجات الغرفة .

$$CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - CH_3 + I_2 \longrightarrow CH_3 - CO - CH_2I + HI$$

ويأخذ هذا البرهان، لوضع ميكانيكية هذا التفاعل المتفق مع المعلومات العامة ومع نتائج الحركية الملاحظة، فمن المعلوم أن بعض الكيتونات (أستيوأسيتات الإيثيل) (ethylacetoacetate) تحدث انقلاباً أو انعكاساً من حالة إلى حالة أخرى (كيتو – هيئة إينول). ولو أن هذه الحالة موجودة فإنه يمكن تمثيلها كما يلي:

$$(Keto)\quad CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - CH_3 \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C} = CH_2 \quad (enol)$$

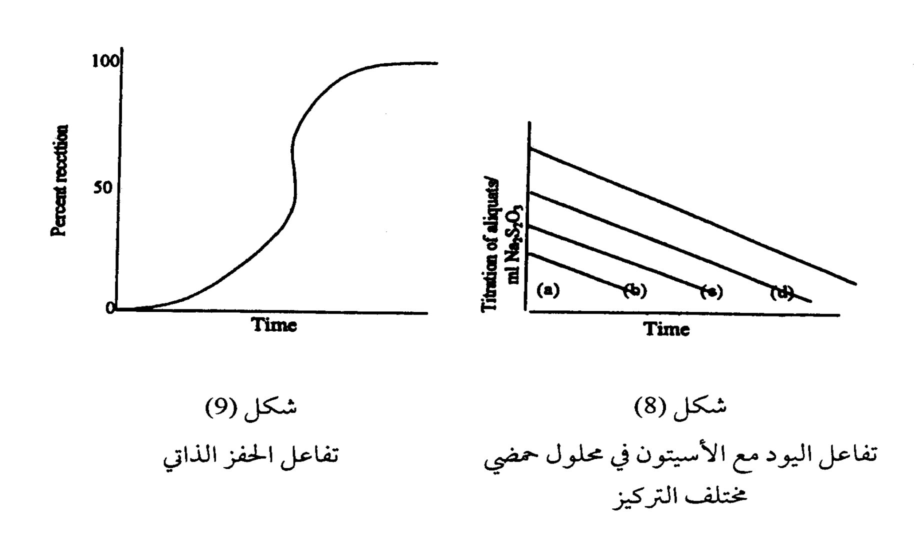
$$CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C} = CH_2 + I_2 \xrightarrow{K_2} CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - CH_2I + I^- + H^+$$

وجود العامل الحفاز لخطوة هيئة – إينول ، ترتبط بانتقال بروتون من (H_3O^+) – الهيدرنيوم إلى ذرة أكسجين الكربونيل وتسحب أو تعوض البروتون من هيدروجين ميثيل بواسطة جزيء الماء القريب لها. وهذا يمكن توضيحه كما يلي كمرحلة وسطية:

$$\left[H - \overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{O} \ldots H \ldots O \,\text{---}\, \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C} \,\text{---}\, CH_2 \ldots H \ldots \overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{O} - H \right]$$

ويلاحظ من ذلك ومن الميكانيزم أن التفاعل لا يعتمد على تركيـز اليـود، بمعنـى لا يتغير عندما لا يحدث تغيراً عند استبداله بالبروم.

ولتوضيح ميكانيزم التفاعل يسحب كمية من مواد التفاعل عند أزمنة مختلفة؛ وذلك بإضافة زيادة من محلول يوديد البوتاسيوم ثم نعاير كمية اليود المتبقيـة باسـتخدام محلـول قياسي من محلول ثيونات الصوديوم، فلو أن حمض الحفز أكـبر مـن محلـول اليـود فيعتـبر التفاعل رتبة صفرية؛ أي إن معـدل ثابـت التفاعـل مـع الـزمن لا يعتمـد عـلى اليـود أو الأسيتون. شكل (8) . وذلك برسم كمية محلول الثيوكبريتات الصوديوم مقابـل الـزمن، وبرسم أربع تجارب (a) , (b) , (c) , (d) . التركيز الابتدائي لليود يزداد مـن (a) وحتـى (d) ، بخصوص أربع مكونات موجودة في مواد التفاعل وهي الأسيتون، الماء، والعامـل الحفاز الموجود بكثرة. وأيضًا تركيزاتهم غير المتوقعة للحدوث في قانون المعـدل، عـلى أي حال من الملاحظ أن معدل التفاعل لا يعتمد على تركيـز اليـود، ومـن عمليـة الحسابات وإجراء التجارب وأخذ العينات وجد أخيرًا أن معـدل خطـوة التعيـين لا يتكـون وغـير موجود فيها اليود شكل (9) .



شكل (9)
تفاعل الحفز الذاتي

شكل (8)
تفاعل اليود مع الأسيتون في محلول حمضي مختلف التركيز

يتفاعل اليود مع فوق أكسيد الأيـدروجين في وسـط حمـضي عنـد درجـات حـرارة الغرفة وخروج يود طبقا لهذا المعادلة:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \rightarrow 2H_2O + I_2$$

هذا التفاعل يعتبر سريعاً ويعـين بطريقـة مبـاشرة بإضـافة ثيوكبريتـات الـصوديوم معلومة التركيز ثم يضاف النشا كدليل ثم يوضع في دورق في وجود مقلب. يتفاعل اليود بسرعة مع ثيوكبريات الصوديوم طبقا لهذه المعادلة:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

المتراكب الأزرق لا يتكون حتى استهلاك كل الثيوكبريتات. وتستهلك كمية أكسيد الماء عند زمن تكوين اللون الأزرق ويكون مكافئاً لحجم الثيوكبريتات المضاف.

والحركية الظاهرة هي: على أي حال تعتمد عـلى تركيـز فـوق أكـسيد الأيـدروجين ويكون التفاعل رتبة أولى متوقعة، ولقد وجد أن ثابت رتبـة التفاعـل الأحاديـة يتناسـب تناسبا طرديا مع التركيز الابتدائي لليود، إذا

$$rate \, \alpha \, [I]^- \, [H_2O_2]$$

وهذه المعادلة من الواضح أنها تحتوي على أيون يود واحد فقط وجـزيء واحـد مـن أكسيد الماء. وعليه فإن ميكانيكية التفاعل يمكن أن تتم طبقا لهذه المعادلة القياسية الآتية:

	$H_2O_2 + I^- \xrightarrow{slow} OI^- + H_2O$			-A
	$H^+ + OI^- \rightleftharpoons HOI$		fast	-B
	$H^+ + I^- \rightleftharpoons HI$			-C
Then	$HOI + HI \rightarrow H_2O + I_2$			-D

والجمع بين هذه المعادلات:

$$H_2O_2 + 2HI \rightarrow 2H_2O + I_2$$

ومن الواضح أن معدل التفاعل يـزداد مـع إضـافة يوديـد الأيـدروجين وبمقارنـة هـذا التفاعل في وجود أحماض أخرى ، ومعدل التفاعل الكلي كما يلي:

$$- d [H_2O_2] / dt = k [H_2O_2] [I^-] + k` [H_2O_2] [I^-] [H^+]$$

الشق الثاني ربما يفسر مثل أي تفاعل من ثلاثي الجزيئية الخطوة:

$$H_2O_2 + H^+ + I^- \rightarrow HOI + H_2O$$

أو الخطوة الثنائية الجزيئية:

$H_2O_2 + HI \rightarrow HOI + H_2O$

التي يتبعها الوصول إلى حالات الاتزان مثل المرحلة (C)

أكسدة أكسيد النتروجين: Oxidation of nitric oxide

يتفاعل الأكسجين مع أكسيد النتروجين طبقا لهذه المعادلة

$2\,NO\,L + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$

من الملاحظ أن مثل هذا التفاعل يتبع الرتبة الثالثة طبقا لهذا المعدل:

$$\frac{-d[NO]}{dt} = k[NO]^2[O_2]$$

وأن هذا التفاعل له طاقة ظاهرية سالبة (طاقة التنشيط)، وعليه فإن التفاعل يقل مع زيادة درجة الحرارة.

ومن المعلوم من النظريات لمعدلات التفاعلات: أن التفاعلات الثلاثية الرتبة غير شائعة إحصائيا واحتماليتها ضعيفة بالمقارنة بالثنائية الرتبة بناءً على عملية الصدمات بين الجزيئات، فتوقعها مع الثنائية أوقع مما هي مع الثلاثية الأجسام.

فبالنسبة لأكسيد النتروجين يشبه ثاني أكسيد النتروجين (NO_2) ؛ فهو غير عادي ويحتوي على عدد مفرد للإلكترون حيث إن ثاني أكسيد النتروجين في حد ذاته يميل لعمل ثنائي الجزيئية (اتحاد ثنائي) طبقا لهذه المعادلة:

$2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ equilibrium

علاوة على ذلك فإن مركب ثنائي النتروجين رباعي الأكسجين (N_2O_4) غير ثابت ويتحول سريعا إلى ثاني أكسيد النتروجين بارتفاع درجات الحرارة.

وعملية الكيناتيكية لهذه الأكسدة يمكن شرحها إذا أخذنا المعادلة السابقة التي تشبه المعادلات الآتية:

$2NO \rightleftharpoons N_2O_2$ equilibrium

$N_2O_2 + O_2 \rightarrow 2NO_2$ slow step

الرتبة الظاهرة للتفاعل يمكن شرحها أو استنتاجها لو اعتبرنا فقط N_2O_2 يتفاعل مع الأكسجين ولو اعتبرنا [K] ثابت الاتزان:

$$k = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2}$$

أي إن

$$[N_2O_2] = K\,[NO]^2$$

بفرض أن التفاعل بين N_2O_2 والأكسجين من الرتبة الثانية ، معدل تفاعله يتناسب مع $[N_2O_2][O_2]$ إذا من المعادلة السابقة:

$$Overall\ rate = \frac{-d[NO]}{dt} = k[NO]^2[O_2]$$

حيث (k) – ثابت معدل التفاعل – م الرتبة الثالثة، وهذا التفاعل مطابق للنتائج المعملية.

ولشرح الإشارة السالبة لطاقة التنشيط للتفاعل فهذا يرجع إلى أن معادلة الاتزان السابقة تتأثر بدرجات الحرارة، بالرغم من زيادة ثابت معدل التفاعل مع ارتفاع درجات الحرارة للتفاعل بين N_2O_2 والأكسجين يعود إلى التغير المفاجئ في نقص تركيز N_2O_2 الحاصل بواسطة التكسير الحراري.

التكسير الحراري لخامس أكسيد النتروجين Thermal decomposition of N_2O_5

وهذا التفاعل تاريخي مهم من أعطى كمثال لتفاعل الرتبة الأولى المتجانس في الغازات. وهذا التفاعل يصاحبه زيادة في الضغط عند ثبوت الحجم طبقا لهذه المعادلة بنسبة الجزيئات بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة.

$$2\,N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$$

هذا التفاعل من الواضح فيه أنه لا يتأثر المعدل بتأثير السطح والتفاعل لا يحفز وعلى أي حال يمكن أن تأخذ هذه الشكلية المهمة، فطبقا لنظرية ليندمان لتفاعل أحادي الجزيئية وهو أن التفاعل يتغير من أحادي إلى ثنائي الرتبة مع تغير الضغط (انخفاض الضغط). وعلى أي حال فإن تفاعل التكسير الحراري لخامس أكسيد النتروجين يتبع أحادي الرتبة.

أوج (Ogg) (1947) اقترح هذه المبرهنة ببعض التجارب:

الخطوة الأولى:

-1 $N_2O_5 \underset{K_1}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} NO_2 + NO_3$ equil

-2 $NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_2} NO_2 + NO + O_2$ rate-step

يتبع ذلك:

-3 $NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2$

من حيث إن جزيء أكسيد النتروجين يسحب أولا بأول من التفاعل عند تكوينه، ومن المعلوم أن ثالث أكسيد النتروجين (NO_3) ليس أحد أكاسيد النتروجين الثابتة، ولا يمكن فصله في حالته النقية، ولكن وجوده في النتائج غير صحيح ووجوده ناحية ادعائية وهو فقد الشحنة الماكثة والمتوهجة للمخلوط الناتج عن ثاني أكسيد النتروجين والأكسجين، وهذا الافتراض الذي تم فرضه لميكانيكية التفاعل بواسطة (Ogg) ورتبة التفاعل هي:

$$K = \frac{2k_1k_2}{k_{-1} + 2k_2}$$

هذا ما تم ملاحظته بتطبيق الحالة الافتراضية الساكنة طبقا للمرحلة الوسطية غير الثابتة للمركب (NO_3) .

ولنأخذ مثل هذه الرموز والتي تمثل التركيزات لكل مركب في التفاعل عند زمن t

a = تركيز N_2O_5

b = تركيز NO_2

c = تركيز NO_3

بأخذ المعادلة السابقة للحالات الساكنة أو المستقرة:

$$\frac{dc}{dt} = k_1a - k_{-1}\,bc - 2k_2\,bc = 0 \qquad -4$$

والرقم (2) يؤخذ ويوضح حيث كل (NO_3) يتحطم ليعطي جزيئاً واحداً فقط من NO والذي يحطم سريعا مرة أخرى NO_3 بالمعادلة الأخيرة من التفاعل.

ومن المعادلة الأخيرة لمعدل التفاعل الصفرية:

$$bc = \frac{k_1a}{k_{-1} + 2k_2} \qquad -5$$

والمعادلة الأولى من التفاعل وهي حالة سريعة ثابتة الاتزان ومعدل التفاعل يحكم بالتفاعل (slow-step) حيث:

$$\frac{-da}{dt} = 2k_2bc \qquad -6$$

بالتعويض بهذه المعادلة في المعادلة السابقة نحصل على:

$$\frac{-da}{dt} = \frac{2k_2k_1a}{k_{-1}+2k_2} \qquad -7$$

علما بأن تركيز (a) هو عبارة عن (N_2O_5) مما يدل على أن معدل التفاعل يتناسب طرديا مع (N_2O_5) ذاته وهذا التناسب هو معدل التفاعل ($2k_1k_2 /(k_{-1} + 2k_2)$) المطابق للمعادلة ($k = 2k_1k_2/(k_{-1} + 2k_2)$) والذي يعطي بشكل مرضي حساب كيناتيكية الرتبة الأولى.

تكاثف الألدول The aldol Condensation

تحت تأثير العوامل المساعدة القاعدية يتكاثف الألدول وذلك بناءً على أن كل اثنين من الإسيتالدهيد مع بعضهما ليكونا الألدول كما يلي:

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \rightarrow CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$$

وحالة الاتزان تقع في الناحية من النتائج في المحاليل المخففة، وهذا يعرف بالألدول (تكثيف الألدول). والسؤال على ميكانيكية هذا التفاعل مهم جدا في الكيمياء العضوية.

والميكانيكية المقترحة لهذا التفاعل وهي أولا انتقال بروتون من أحد مركبات الإسيتالدهيد إلى عامل الحفز القاعدي:

$$1-\quad H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}\,CH_3 + B \underset{K_1}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2^- + BH^+$$

ويمكن لمجموعة الكربونيون الناتجة أن تكتسب مرة أخرى البروتون من (BH^+). بإضافة جزيء آخر من الإستيالدهيد يعطي:

$$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2^- + \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}=O \xrightarrow{k_2} H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-O^-$$

وأخيرًا يحدث اكتساب بروتون مرة أخرى وبتفاعل سريع ليتكون جزيء الألـدول. وبتطبيق الحالة الساكنة لإعطاء هذا المخطط:

$$[H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2^-] = \frac{k_1[CH_3CHO][B]}{k_2[CH_3CHO]+k_{-1}[BH^+]} \qquad -1$$

لو أن أكثر من قاعدة مـؤثرة باسـتمرار فـإن $k_1[B]$ ، و $k_{-1}[BH^+]$ يجـب اسـتبدالها بواسطة المجموع. ومعدل تكوين الناتج يعطى بهذه العلاقة:

$$\frac{d(aldol)}{dt} = \frac{k_1k_2[CH_3CHO]^2[B]}{k_2[CH_3CHO]+k_{-1}[BH^+]} \qquad -2$$

حالتين مهمتين لهذا ، أولهما عندما:

$$k_2\,(CH_3CHO) >> k_{-1}\,[BH^+] \qquad -3$$

عندما

$$\frac{d(aldol)}{dt} = k_1[CH_3CHO][B] \qquad -4$$

والحالة الثانية $k_1 >> k_2\,[CH_3CHO]$when

$$\frac{d(aldol)}{dt} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}\frac{[CH_3CHO]^2[B]}{[BH^+]} \qquad -5$$

فلو أن K_b ثابت تأين للقاعدة [B] سيكون مصاحباً لهذا التفاعل:

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

وأن K_b يمكن إيجادها بما يلي:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \qquad -6$$

والمعادلة في الحالة الخامسة يمكن كتابتها كما يلي:

$$\frac{d(aldol)}{dt}\frac{k_1k_2}{k_{-1}K_b}=[CH_3CHO]^2[OH]^- \qquad -7$$

هذه المعادلة مطابقة للعوامل المساعدة الخاصة بواسطة أيون الهيدروكسيد بالمقارنة بالمعادلة $\frac{d(aldol)}{dt}=k_1[CH_3CHO][B]$ والتي تماثل العوامل المساعدة [القاعدة] العامة والتي تجيء بواسطة أي مركب (B) الموجود في المحلول حيث هو معدل التفاعل للمعادلة (4) والمعادلة (7) والذي يعتمد على المقدار النسبي لكل من $k_{-1}[BH^+]$, $k_2[CH_3CHO]$ وعلى مجموعة الكربونية بتفاعلها CH_2COH^- بسرعة مع الأسيتالدهيد أو مع $[BH^+]$ الذي يعتمد على ثابت المعدل النسبي وعلى التركيز.

العوامل المساعدة المتجانسة Homogeneous Catalysis

تختلف العوامل المساعدة المتجانسة عن العوامل المساعدة غير المتجانسة من ناحيتين، **الأولى**: لا يوجد سطح يؤثر على معدل التفاعل ولهذا لا يعتمد على جدار الإناء الحاوي وعلى مساحة السطح مع الحجم. **الثانية**: العامل المساعد يتحد مع أحد المواد المتفاعلة الذي يقوم بتنشيطه لعملية التفاعل، وأيضا تأثير العامل المساعد الكيناتيكي يمكن قياسه مباشرة مع تركيزه الذي يمكن أن يتغير بنسب معلومة.

وبالنسبة للخصائص العامة والتي يشترك فيها مع العامل غير المتجانس من حيث ميكانيكية التفاعل كل منهما يخفض طاقة التنشيط، وهذه حقيقة لكل العمليات المساعدة. التفاعل والعامل المساعد المعاد تنشيطه يمكن أن يرى في بعض التفاعلات للوسط الغاز كمثال.

التفاعلات الغازية في وجود العامل الحفاز:

أبسط الأمثلة الشائعة لهذا النوع من هذه التفاعلات التي تحدث وهي عملية الحجرة الرصاصية في تحضير حمض الكبريتيك. والتي تحدث أولا بأكسدة ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت وهذه الأكسدة تتم في وجود ثاني أكسيد النتروجين كعامل حفاز.

$$SO_2 + NO_2 \rightarrow SO_3 + NO$$

$$NO + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow NO_2$$

$$SO_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3 \qquad \text{التفاعل المطلوب}$$

وكذلك ثاني أكسيد النتروجين يمكن أن يؤكسد أول أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون كما يلي:

$$CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$$
$$NO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow NO_2$$
$$CO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$$ التفاعل المطلوب

في هذه الأمثلة نرى بوضوح عمل العامل المساعد، الذي يساهم في الخطوة الأولى ثم يعود كما كان في الخطوة الثانية من التفاعل، أيضا غاز اليود يعجل عملية التكسير الحراري للألدهيد عدة مرات وكذلك للإيثير كما في المثال التالي في ميكانيكية الأسيتالدهيد.

$$CH_3\,CHO + I_2 \rightarrow CH_3\,I + HI + CO$$
$$CH_3I + HI \rightarrow CH_4 + I_2\uparrow$$
$$CH_3\,CHO \rightarrow CH_4 + CO$$ التفاعل المطلوب

هذا التفاعل يمكن مقارنته بالمعادلات في عملية التكسير الحراري للأسيتالدهيد بدون العامل المساعد في كتاب الكيمياء الحركية والديناميكا الحرارية، وسوف يلاحظ فرق واضح من الناحية التقنية وسير معدلات التفاعلات.

وأيضا يلاحظ اختلاف واضح من ناحية طاقة التنشيط؛ ففي وجود العامل الحفاز تقل طاقة التنشيط كما في التكسير الحراري للإيثير، فعند سير التفاعل في عدم وجود العامل المساعد كانت قيمة طاقة التنشيط هي $255\ Kj\ mol^{-1}$ بينما في وجود العامل المساعد (اليود) كانت القيمة $119\ Kj\ mol^{-1}$.

والمثال الأهم للعوامل المساعدة للسطح الغاز وذلك بالنسبة للحركية غير العادية في عملية التكسير الحراري لغازي الأوزون في وجود خامس أكسيد ثنائي النتروجين كعامل حفاز باستخدام فكرة التفاعل السريع المسبق الاتزان كما وضح بواسطة (Ogg) . والتفاعل يتم كالتالي:

$$N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3$$

والذي يتبعه أكسدة بواسطة الأوزون (O_3) كما يلي:

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$$
$$NO_3 \rightarrow NO_2 + {}^1/_2\, O_2 \uparrow$$
$$O_3 \rightarrow {}^3/_2\, O_2$$ التقرير المطلوب

لو طبقنا الحالة الساكنة الافتراضية لثاني أكسيد النتروجين NO_2 ، NO_3 فيكون قانون المعدل مطلوباً بهذه التقنية السابقة وهو:

$$Rate = k\,[O_3]^{2/3}\ [N_2O_5]^{2/3} \qquad -1$$

وبالفحص لهذه المعادلة يلاحظ الباحث أن هذه المعادلة مختلفة القوانين غير المتبعة وغير عادية ، بمعنى أنها تتبع رتبة ($^4/_3$) وذلك بدراسة هذه التفاعلات وكينياتيكية هذا التكسير الحراري عند عدة تركيزات مختلفة لهذا المركب (N_2O_5) .

العوامل المساعدة في المحاليل **Homogeneaus catalgsis in solution**

في الأساس، عملية عمل العامل المساعد في المحاليل كما في الأوساط الغازية، وأيضا العامل المساعد يتفاعل مع أحد مواد التفاعل في بادئ الأمر، ثم بعد ذلك يعاد مرة أخرى تنشيطه لوضعه الأصلي للحالة الكيميائية النشطة، لشرح هذه المسألة نعتبر عاملاً مساعداً لتفاعل بطيء جدا وهذا التفاعل بين البرومات وأيون الزرنيخ الثالث التكافؤ (III) في محلول مائي. ثيرموديناميكيا، التفاعل في حد ذاته ملائم في المحلول الحمضي.

والتفاعل هو:

$$BrO_3^- + 3As\,(III) + 6H^+ \rightarrow Br^- + 3As(V) + 3H_2O$$

فهذا التفاعل بطيء جدا عند درجة 25°C .

ففي وجود كميات ضئيلة من الأوزميوم (VIII) ، والذي يكون في بعض الأحيان عبارة عن حمض الأزميك، فيحدث ما يصيب بالدهشة في زيادة المعدل للتفاعل، لأن التفاعل يلاحظ التغير المفاجئ في انخفاض الطاقة التنشيطية والعملية الحركية في المحلول المخفف الحمضي السريعة ويمكن التعبير عن المعدل كما يلي:

$$Rate = k\,[Os\,(VIII)]\,[As\,(III)] \qquad -2$$

هذا التفاعل من الدرجة الثانية ويدل على أن معدل الخطوة هو الذي بين الأوزميوم (VIII) والزرنيخ (As) (III) ولا يدخل فيها BrO_3 – البرومات وكذلك (H^+) أيون، يأتي هذا التفسير في مرحلة إعادة التنشيط والتي لا تغير خطوة المعدل، وعليه فإن تقنية (ميكانيكية) التفاعل يمكن توضيحها بهذه المعادلات الآتية:

$$Os\,(VIII) + As\,(III) \xrightarrow{\text{خطوة بطيئة}} Os\,(VI) + As\,(V)$$

$$BrO_3^- + 2H^+ + Os\,(VI) \rightarrow Os\,(VIII) + BrO_2^- + H_2O$$

$BrO_2^- + 2H^+ + As(III) \rightarrow BrO^- + H_2O + As(V)$
$BrO^- + 2H^+ + As(III) \rightarrow Br^- + H_2O + As(V)$
$BrO_3^- + 6H^+ + 3As(III) \rightarrow Br^- + H_2O + 3As(V)$ التفاعل المطلوب

الخطوة الأولى والثانية تحتويان على إعادة تنشيط العامل الحفاز الدائرية. وكل خطوة من خطوات ميكانيكية التفاعل المقترحة لتشير كأنه ثنائي الجزيئية مع أيون الأيدروجين المرتبط بأيون سالب (بالأيون الازدواجي (ion-pairing) أو بواسطة التكوين خلال عملية تكوين رباط الاتزان الثابت السريع.

والمقارنة المدهشة التي يمكن إطلاقها بين حلقة العامل المساعد لهذا التفاعل وهو الأوزميوم كعامل مساعد للتفاعل بين السيريوم (IV) [Ce] وأيون الزرنيخ (III) [As]. وفي وسط حمضي وفي وجود سيريوم (IV) بكمية فائقة . فإن معدل التفاعل هو:

$$rate = k\,[Os\,(VIII)]\,[As\,(III)] \qquad -3$$

إذا بنفس الأسباب المستخدمة بعاليه للحلقة الدائرية للعامل المساعد لإعادة نشاطه يمكن أن نقترح هذا.

$Os(VIII) + As(III) \xrightarrow[\text{بطيئة}]{\text{خطوة}} Os(VI) + As(V)$
$2Ce + Os(VI) \rightarrow Os(VIII) + 2Ce(III)$
$2Ce(VI) + As(III) \rightarrow 2Ce(III) + As(V)$ التفاعل المطلوب

نظرية برونستد: العوامل المساعدة الحمض – القاعدة
Acid – Base Catalysis Bronsted Theory

هذا التعبير السابق ذكره في العوامل المساعدة والذي يطلق عليه في التفاعلات المتجانسة والتي يكون فيها العامل المساعد إما حمضي أو قاعدي. وكمثال لهذا النوع من التفاعلات في تفاعلات تحلل الإستر وهو الشائع لدى كثير من الباحثين:

$$R\,COOR` + H_2O \rightarrow R\,COOH + R`OH$$

وعلى أي حال فإن هذا التفاعل وهو تحلل الإستر يمكن أن يحفز بكلا العاملين المساعدين الحمض والقاعدة في الوسط المائي.

وبالإشارة إلى نظرية برونستد وهو ما يدل على أن عديد من الدراسات للعوامل المساعدة حمض – قاعدة والتي أجريت بواسطة برونستد، اكتشف تلك التوقيفية: ويمكن تفسير ظاهرة تأثير الحركية لو علمنا ما يلي:

١ – المحض: مادة قادرة لإعطاء بروتون إلى جزيء آخر.

٢ – القاعدة: هي تلك المادة التي في استطاعتها أن تستقبل بروتون من المحلول.

هذه هي تعريفات برونستد بالنسبة للحمض والقاعدة. والمخطط المقترح بواسطة برونستد كما يلي:

$$A \rightleftharpoons B + H^+ \qquad -4$$

حيث A – الحمض، و B – قاعدته والتي تعرف الحمض – القاعدة التبادلية ، يختلف بعد ذلك من جانب فقط البروتون.

كما أن الماء له دور في العوامل المساعدة الحمض – القاعدة، وذلك يرجع إلى طبيعته القطبية وله ثابت عزل عال ومذيب جيد للمحاليل الإليكتروليتية، بالإضافة إلى أن الماء يأخذ جزءًا في تفاعلات الحمض – القاعدة ويعمل كأنه حمض أو يعمل كأنه قاعدة والمذيب الذي يأخذ صفة (بروتون عاطي) أو صفة (بروتون مستقبل) حمض – قاعدة على التوالي يعرف بعد ذلك مذيب متعادل، مثل هذا المذيب يمكن الإشارة إليه بالجزء (XH)، والمذيب الأمفوتيري (Amphoteric) يأخذ هذا الاتزان مع الحمض (HA) أو مع القاعدة التبادلية للحمض (A^-)

$$HA + XH \rightleftharpoons XH_2^+ + A^-$$

Acid base acid base

$$A^- + XH \rightleftharpoons X^- + XA$$

Acid base acid base

الماء، الميثانول، إيثانول كأمثلة لمذيبات امفوتيرية.

في المحول المائي جزيء المذيب حامل البروتون وهو أيون H_3O^+ . ويكون الاختصار في هذه الحالة (H^+) ، ومن المؤكد أن البروتون غير المذيب لا يوجد المحلول. فوجود H_3O^+ يمكن أن نراه من دراسة الرنين المغناطيسي النووي لمكون الهيدرات الصلب، وذلك بإضافة واحد مول من الماء إلى واحد مول من الكبريتيك، النتريك، البيركلوريك على التوالي، في كل حالة ترى صورة لوجود ثلاثة بروتونات لمثلث هرمي متوازي الأضلاع طبقا للثلاثة بروتونات لمركب الهيدرونيوم (H_3O^+) ، وكذلك بالنسبة لحمض البيركلوريك $H_3O^+ClO_4^-$ أو $H_3O^+Cl^-$ ($H_3O^+NO_3^-$) وهو متماثل في البينة

التبللورية؛ ولكنه مختلف في التكوين الكيميائي مع بيركلورات الأمونيوم، والـذي يأخـذ الشكل $NH_4^+ClO_4^-$.

ثوابت العوامل المساعدة الحمض – القاعدة Acid-base catalytic constant

تقاس ثوابت العوامل المساعدة الحمض – القاعدة في مدى تأثير العامل الحافز لكـل من الحمض والقاعدة، فلو وجد العديد من الحمض والقاعدة في المحلول، فكل مكون له دور ومشارك في ثابت المعدل الملاحظ (k) ، ولو أن المحلول يحتوي عـلى حمـض ضـعيف (HA)، وقاعدته التبادلية (A^-) ، إذا التعبير العام لثابت المعدل هو.

$$K = k_o + k_{H^+} [H^+] + k_{OH^-} [OH^-) + k_{HA}[HA] + k_{A^-} [A^-] \quad -5$$

حيث k_o ثابت المعدل للتفاعل بدون عامل حفاز، وجميع الثوابـت الأخـرى ثوابـت المعدل للعوامل المساعدة لكل من (H^+) ، (OH^-) ، (HA) ، A^- .

خصوصية العوامل المساعدة (الحمض – القاعدة): Specific (Acid-Base) catalysis

بالرغم من العوامل المساعدة الحمض – القاعدة وجود ضرورة العامل المساعد لكل من الحمض والقاعدة، إلا أنه لـبعض التفـاعلات المعـدل يتناسـب طرديـا فقـط لتركيـز الهيدروجين (H^+) ، هذه الظاهرة تعرف العامل المساعد الخاص بالحمض، وهذا يعنـي أن ثابت معدل التفاعل في الوسط الحمضي (أيون الأيدروجين) يكون أعلى ما يمكن بالمقارنة مع الأحماض الأخرى والقواعد في التفاعل، تحت هذه الظروف فالمعادلة (5) تصبح:

$$k = k_{H^+} [H^+] \quad -6$$

بأخذ لوغاريتم المعادلة (6)

$$\log k = \log k_{H^+} + \log H^+ \quad -7$$

$$\log k = \log k_{H^+} - pH \quad -8$$

فمن المعادلة (7) وبرسم log k مقابل (pH) أعني خطاً مستقيماً بميل (-1.0) وكذلك بالنسبة لخصوصية العامل المساعد القاعدي والـذي يحفـز فقـط بواسـطة OH^- وتـصبح المعادلة (5) :

$$k = \log k_{H^+} + [OH^-] \quad -9$$

$$\text{or} \quad \log k = \log k_{H^-} + \log [OH^-] \quad -10$$

ونفرض أن ثابت الحاصل الأيوني للماء هو $K_w = [OH^-][H^+]$ ، ولهذا

$$\log [OH^-] = \log k_{w^-} \log [H^+] \quad -11$$

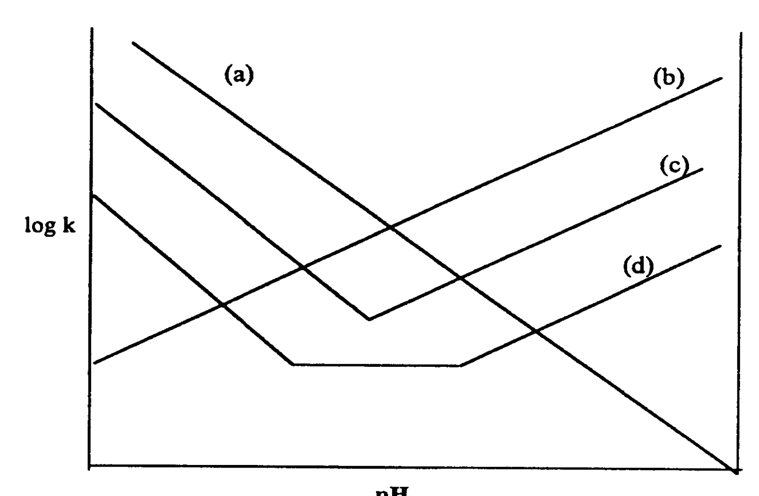
وبوضع المعادلات الثلاث. أي بإدخال (11) في (10) وباستخدام (8)

$$\log k = \log k_{H}^{-} + \log K_w + pH \qquad -12$$

وبرسم (log k) مقابل [pH] في هذه الحالة تعطي خطاً مستقيماً بميل قدره [1.00].

وتأثير الأس الأيدروجيني على تفاعلات الحمض – القاعدة. العوامل المساعدة يمكن أن ترى في الشكل (10) وذلك برسم log k مقابل pH والذي يبين الشكل أولا بواسطة shrabal . منحنيات (a,b) وهي خاصة بالعوامل المساعدة الحمض والقاعدة على التوالي كما هو في تحلل الإستر موضوع العامل المساعد الحمضي والقاعدي يوجد قيمة دنيا لمعدل التفاعل في المحلول المتعادل $H^+ = OH^- = 10^{-7}$ مول لكل لتر مثل هذا السلوك يمكن أن يرى في الشكل – منحنى (C) . وفي المنحنى (d) معدل التفاعل غير المحفز k معنى ويلاحظ الحفز عند أعلى وأدني قيمة للأس الأيدروجيني لمعدل التفاعل هو:

$$k = k_o + k_H^{+} [H^+] + k_{OH}^{-} [OH^-] \qquad -13$$



شكل (10) تأثير الأسي الأيدروجيني بإخضاع عوامل مساعدة خاصة (a) – تحول السكروز (b) – تحلل بلمرة ثنائي الأستون الكحولي (c) تحلل الإستر d – تخمر الجلوكوز

General acid – base catalysis العوامل المساعدة العامة الحمض – القاعدة

تدخل العوامل المساعدة الحمض – القاعدة في التفاعلات الانعكاسية بين جزيئات المواد [S] ، والتي تقترح للجلوكوز جزيء الحمض والقاعدة، ولنعتبر التفاعل المحفز بواسطة الحمض [HA] ، وتكون معادلة التفاعل هي:

$$S + HA \underset{k_{1}}{\overset{k_{1}}{\rightleftharpoons}} SH^{+} + A^{-} \text{ (equilibrium)} \qquad -14$$

$$SH^{+} + H_2O \xrightarrow{k_2} \text{reaction products} \qquad -15$$

والمعالجة التقنية لمثل هذه التفاعلات تشبه إلى حد كبير كما جاء في معالجة ليندمان للتفاعلات الأحادية الجزيئية، بوضع الحالة الساكنة في حالة وهو أن معدل تكوين المادة الحاملة للبروتون (protonated) تكون مساوية لمعدل التكسير، ومن المعادلتين (15,14).

$$k_1 [S] [HA] = k_{-1} [SH^{+}] [A^{-}] + k_2 [SH^{+}] \qquad -16$$

or

$$[SH^{\mp}] = \frac{k_1[S][HA]}{k_{-1}[A^{-}] + k_2} \qquad -17$$

وفي هذه المعادلة (17) يوجد نهايتان وهما لو أن k_2 أكبر بكثير من $k_{-1}[A^{-}]$ نهمل الشق $k_{-1}[A^{-}]$ وتصبح المعادلة.

$$[SH^{\pm}] = \frac{k_1}{k_2}[S][HA] = k\,[S][HA] \qquad -18$$

حيث [k] ثابت وتساوي $\left[\frac{k_1}{k_1}\right]$، وتحت هذه الظروف يكون التفاعل مخصص فقط للعامل المساعد الحمض وذلك بواسطة حمض برونستد [HA] ، ومعدل التفاعل الكلي يتناسب طرديا للمكون $[SH^{+}]$ وكذلك لتركيز المادة والشكل الجزيئي للحمض، ولو أن (k_2) أقل بكثير من المقدار $k_{-1}[A^{-}]$ تصبح المعادلة (17) هي:

$$[SH^{+}] = \frac{k_1[S][HA]}{k_{-1}[A^{-}]} \qquad -19$$

وعلي أية حال فالحمض [HA] يخضع للتأين الانعكاسي reversible ionization

$$HA \rightleftharpoons H^{+} + A^{-} \qquad -20$$

ويكون ثابت الاتزان لهذا التأين هو:

$$K = [H^{+}] [A] / [HA] \qquad -21$$

وبربط المعادلة (19,21)

$[SH^+] = k_1 [S] [H^+]/k_{-1} K$ -22

وفي هذه الحالة يكون التفاعل موضوع مخصص فقط للعامل المساعد الحمضي، ومعدل التفاعل يتناسب طرديا للتركيز $[H^+]$ غالبا في وجود كميات متغيرة للحمض $[HA] [A^-]$.

العامل المساعد الحمض – القاعدة العامة أولا يرسخ من الدراسة المتأنية لكيناتيكية أيدنة الأسيتون (iodination) في الوسط المائي لمحلول منظم، ولقد وجد عمليا أنه في المحلول المنظم؛ فإن معدل التفاعل يتناسب مع تركيز الأسيتون ويعطي بهذه العلاقة.

Rate = k [acetone] -23

جدول (١)

تكسير مركب نيتريت اميد $NH_2NO_2 \rightarrow NO_2 + H_2O$. المحفز قاعديا

Base catalyst	Conjugate acid	Ionization constant of acid (25°C)/mole^{-1}	Catalytic constant at 15°C /mol^{-1} min^{-1}
Hydroxide	Water	1.0×10^{-14}	1.0×10^{-6}
Acetone	Acetic	1.8×10^{-5}	0.504
Chloroacetate	Chloroacetic	1.4×10^{-3}	1.6×10^{-2}
Dichloroacetate	Dierloroacetic	5.0×10^{-2}	7×10^{-4}

حيث (k) المعينة عمليا ثابت معدل رتبة أولى للتفاعل، هذا التفاعل ربما يكون ذات رتبة صفرية مع الأخذ في الاعتبار اليود (Iodine) .

وقيمة معدل التفاعل في المعادلة (23) تختلف مع تركيبة الوسط (المنظم)، وذلك طبقا لمعادلة الحمض – القاعدة العامة للمعادلة (5) وكانت النتائج التالية عند درجة حرارة (25°C) .

$k_o = 4.6 \times 10^{-10}\ s^{-1}$ $k_{H^+} = 2.7 \times 10^{-5}\ mol^{-1}\ s^{-1}$

$k_{OH^-} = 0.25\ 10^{-10}\ mol^{-1}\ s^{-1}$ $k_{HA} = 8.3 \times 10^{-8}\ mol^{-1}\ s^{-1}$,

$k_{A^-} = 2.5 \times 10^{-7}\ mol^{-1}\ s^{-1}$,

ثابت العامل المساعد الحمض (H^+) أكبر بكثير من (HA) وكذلك ثابت العامل المساعدة القاعدة (OH^-) وأيضا أكبر من (A^-) .

خمائر العوامل المساعدة Enzyme catatlysis

الخمائر تختلف عن العوامل المساعدة الأخرى، وهي عبارة عن جزيئات طويلة محضرة بواسطة كائن حي، كيميائيا كل الخمائر عبارة عن بروتينات بجزيئات تتراوح من

$10^6 - 10^4$. وتعتمد كفاءتها على وجود مركبات ليست بروتينية في بعض الأحيان (أيـون معدني) ويعرف بالمصاحب الإنزيمي، وجدير بالملاحظة أنها ذات كفـاءة نـشاطية عاليـة وذات قدرة عالية، كما في خميرة البولاز التي تستخدم لتحلل اليوريا (Urease – بولاز).

$$NH_2 - CO - NH_2 + H_2O \xrightarrow{Urease} CO_2 + 2NH_3$$

ولا يوجد تفاعل غير هذا وهو خاص بهذا التفاعل.

الخمائر يمكن أن تقسم طبقًا للتفاعل أو نوع التفاعل الذي يحفز، إذاً البولاز هو عبارة عن خميرة في مجموعـة تعـرف التحلـل بالمـاء (hydrolysis) حلمـأة إزالـة الهيـدروجين الكحول، كما هو مقترح من الاسم تسهيل تحول الكحول إلى الألدهيـد ويكـون الأصـل فيهـا أكـسدة – اختـزال (Oxidoreductases) عمليـة مناصـفة أكـسدة اختـزال. إزالـة الكربوكسيل هو أحد العمليات في خمائر اللياز – Lyases الذي يحفـز التفاعـل مـن هـذا النوع.

$$(CH_3)_2CHCOOH \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_3 + CO$$

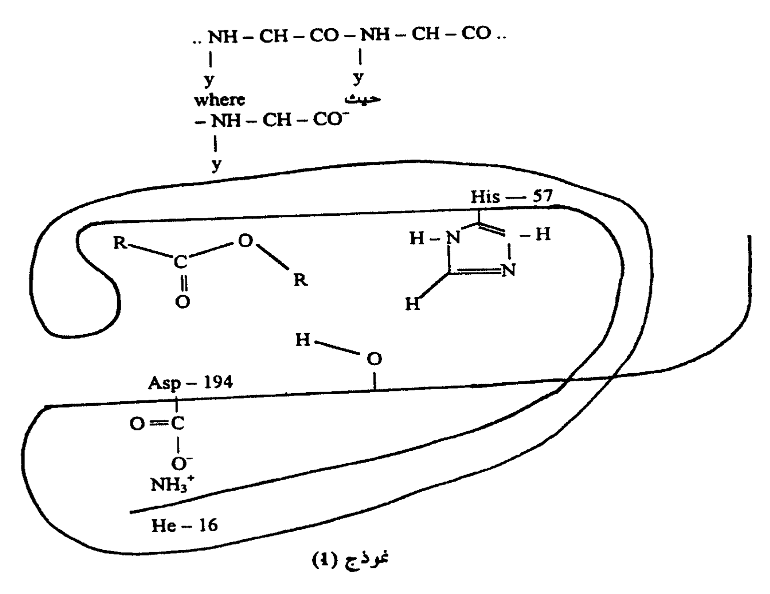
المقارنة مع العوامل المساعدة الأخرى. الإنزيمات – الخمائر تأثيرهـا عـال جـدًا ربـما بعديد من الأسية، فمثلاً في تحلل اليوريا في وجود أيون الأيدروجين وتعامل حفاز يلاحظ طاقة التنشيط $104\ Kj\ mol^{-1}$ ، ولكن في وجود انخفاضا كبيرا في معـدل طاقـة التنـشيط يدل على أن التفاعل يسير بسرعة عالية وتصل القيمة إلى حوالي $29\ Kj\ mol^{-1}$ وذلك عند قيمة من لكمية العامل المساعد (1 : 100000) إلى قيمة العوامل المساعدة الأخرى، وهذا يعني أن التفاعلات تتم بسرعة في وجود كميات صغيرة من الخمائر (العوامـل المـساعدة) عند ظروف متوسطة في الأجسام الحية، وبملاحظة بسيطة نجد أن حجم الإنزيم بالمقارنة مع الحجم الجزيئي للمادة كبير جدًا، وعموما الخمائـر تـشبه البروتـين مـن حيـث تغيرهـا الطبيعي في وجود اختلاف الأس الأيدروجيني أو مع ارتفاع درجات الحرارة.

الشكل التركيبي للخمائر Enzyme structure

ناتج التغير الطبيعي في تركيبة الخمائر المركبـة والمنظمـة في التركيـب للأبعـاد الثلاثـة تؤدي حتميا إلى فقد نشاطية العامل الحفاز.

وعمومًا وجود التخصصية للخمائر أو الدالـة الوحيـدة التـي تكمـن في خـصوصية المجموعة النشطة ترجع إلى التركيب الخـاص لسلـسلة بـروتين الببتيـد تركيبـة المتراكـب

الملتوية لسلسلة اللبتيد من حيث نقاط ربط المادة ويكون وضعها حرج، وتعرف الخمائر بين عدة مواد ممكنة بواسطة متطلبات المادة لأخذ شكل معين للمجموعة النشطة وربطها بهذه النقاط الخاصة للربط، ومن الملاحظ أن تركيبة الخمائر (الإنزيمات) ليست صلبة، بل مرنة لحد ما وتحدد نفسها لتحتل الفراغ بمساعدة عمليات كسر الرباط وعمليات تكوين الرباط، وعليه كيف يمكن للإنزيم خفض الطاقة النشطة للتفاعل التي تجعل أساسًا كعامل حفز، فمن نموذج (1) وهو مبين الشكل التوضيحي لتركيبة خميرة كيموترايبسين Chymotrypsin الشبكية الملتوية والتي توضح التركيبة الخاصة بسلسلة اللبتيد التي تؤسس منطقة المجموعة النشطة للخميرة والتي تحتل مادة الإستر ، كما يلاحظ أن سلسلة اللبتيد تتوقف على الرباط المبني لأحادي الحمض الباقي. والأساس التركيبي للسلسلة هو



نموذج (1)

يشير للمتبقي للحمض الأمينو – CONH – وهي رابطة ببتيد، (y) وتكون مميزة للمجموعة الجانبية لكل أمينو – حمض، (حمض أميني). مثل هيستادين – 57 ، والذي

يمثل المجموعة الجانبية (y) (حلقة إيميدازول) - CH_2 -، بينما سيرين - 195 ، أيضًا مجموعة جانبية (y) – وهي $CH_2 - OH$ – وكما هو ملاحظ من هذه الخميرة أنها خاصة فقط لتحلل أسيتايل إلى فينايل ألانين ميثايل إستر، ولكن يكون مختلف في تفاعله مع الأيزومر - D .

كيناتيكية الخمائر Enzyme mechanisms

تأتي بعض النتائج المهمة من دراسة كيناتيكية تفاعلات الخمائر، وأيضا معدل التفاعل يتناسب طرديا مع تركيز العامل المساعد، كما أن معدل التفاعل لا يعتمد على تركيز المادة المتفاعلة (بمعنى أن التفاعل صفر الرتبة)، وبخفض تركيز المواد المتفاعلة يلاحظ زيادة في رتبة التفاعل، وبتوالي عملية الخفض حتى الوصول إلى درجة التخفيف عندئذ يعتمد معدل التفاعل على تركيز المواد المتفاعلة.

أبسط التخطيط الممكن لشرح كيناتيكية لتفاعل أحادي المادة المتفاعلة الذي أدلى به هو (ميكانيزم ميشيل – منتين). والرمز (E) رمز للإنزيم (الخمائر) و(s) – المادة .

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \qquad -1$$

$$ES \xrightarrow{k_2} E + \text{products} \qquad -2$$

هذه المعادلة تشبه المعادلة رقم (14) , (15) لشرح وجود الخصوصية والعمومية للعوامل المساعدة الحمضية.

وبفرض عمل الحالة الثابتة، أي معدل تكوين (ES) يؤخذ مساويا لمعدل السحب للتكوين أي إن:

$$k_1 [E] [S] = k_{-1} [ES] + k_2 [ES] \qquad -3$$

إذا: يؤخذ الإنزيم إما في صورة حرة (E) أو مرتبطاً كما في الشكل (ES) ، مجموع الإنزيمات $(E)_o$ المضافة في الأصل هي:

$$[E]_o = [E] + [ES] \qquad -4$$

بتعويض (E) في المعادلة (3) بواسطة $[E]_o - [ES]$ من المعادلة (4) .

$$k_1 \{[E]_o - [ES] [S] = (k_{-1} + k_2 [ES]$$

وبإعادة التوزيع:

$$[ES] = \frac{k_1[E]_o[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

من المعادلة (2) معدل التفاعل هو $k_2[ES]$. إذاً

$$rate = k_2\,[ES] = \frac{k_2[E]_o[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} \qquad -5$$

وبالقسمة للبسط والمقام على المعادلة (5) للطرف الأيمن على $[k_1]$ نحصل على:

$$rate = \frac{k_2[E]_o[S]}{K_m[S]} \qquad -6$$

حيث

$$k_m = (k_{-1} + k_2)/k_1 \qquad -7$$

حيث الثابت (K_m) – بثابت ميشيل، وليس هذا الثابت يعتبر ثابت اتـزان ولكـن مـا هو إلا ثابت الحالة الثابتة، فمع التفاعل تكون قيمة الثابت (k_2) أقل بكثير من k_{-1} ، فعلية تكون (K_m) ميشيل عدديا مساوية لثابت التفكك للاتزان.

$$ES \rightleftharpoons E + S$$

والمعادلة (6) توضح أن معدل التفاعل يتناسب طرديا لتركيز الإنـزيم، وأيـضًا تـدل على توقف المعدل على المادة مبرهنا لا يتغير التركيز الكلي للإنزيم، وبرسم معدل التركيـز الابتدائي مقابل التركيز الابتدائي للمادة الخاضعة للعمل يعطي شكلاً مميزاً كما هو موضح في الشكل (11) . فعند تركيز أقل للمادة، فتكون $[S]$ أقل من $[K_m]$ والرسم يتبع:

$$rate = k_2\,[E]_o\,[S] / K_m \qquad -8$$

حيث يظهر اعتماد الرتبة الأولى على $[S]$. وفي نفـس الظـروف عنـدما $[S]$ أكـبر مـن $[K_m]$.

$$rate = k_2\,[E]_o \qquad -9$$

عند تطبيق هذه العوامل، سوف يتحقق معدل للتفاعل محدود أو قصوى مـع التـأثير لكل الإنزيم في الشكل متراكب (الإنزيم – المادة) إذا

$$R_{max} = k_2\,[E]_o \qquad -10$$

والتفاعل يتبع الرتبة الصفرية مع علاقة المادة $[S]$

وبالتعويض في المعادلة (10) إلى المعادلة (6) نحصل على:

$$rate = \frac{R_{max}[S]}{R_m + [S]} \qquad -11$$

ثابت ميشيل يأخذ أبعاد التركيز ، ومساو لتركيز المادة $[S]$ التي تعطي معدلاً ابتـدائياً $R_m/2$. وبالنسبة R_m/E_o تعرف بعدد التحـول (turnover number) . وبأخـذ وحـدات

مقلوب الزمن وتشير لعدد جزيئات المادة المتحولة إلى ناتج لكـل وحـدة مجموعـة نـشطة لكل وحدة زمن، وبالرغم مـن أن ميكانيزم ميـشيل – منتـين الـسابق يعتبر أبسط مخطط للتفاعل، إلا إنه يفـسر مـع ملاحظـات قويـة الكيناتيكيـة العامـة الملحوظـة في العوامل المساعدة المتراكبة الإنـزيم مـن رسـمة ميـشيل لتبـين المعـدل مقابل تركيز المادة وتعطي منحنى، وعند رسم مقلوب المعـدل مقابـل مقلوب تركيز المادة – شكل لايـن ويفر – بورك Lineweaver-Bork ، وبرسـم آخـر لهوفـستي (Hofstee) المعـدل مقابـل مقلوب المادة كما يوجد شكل آخر وهو رسم تركيز المادة على العدل مقابـل تركيـز المـادة المتطلب بالمعادلة (6) – لتعطي ثلاثة خطوط مستقيمة (شكل وولف).

شكل (11)
التركيز الابتدائي للمادة

وتعطي بسهولة قيمة (k_2) من المعادلة (10) مـن حيـث إن قيمـة (R_m) تعـين عمليـا ويعرف التركيز الابتدائي للإنزيم (الخميرة)؛ لـذا يجـب أن تقـدر اختبـار رسـم وولـف (woolf) والتي وضعت على إعادة التوزيع للمعادلة (11) في الشكل:

$$\frac{S}{rate} = \frac{S}{R_{max}} + \frac{K_m}{R_{max}}$$

والجـدول (11) يمكـن اسـتخدامه لهـذا الغرض من رسم وولـف المـادة/ معـدل مقابل [S] تعطي خطاً مستقيماً بميل قدره (l/R_m) والجزء المقطوع مـن المـادة صـفر لتعطي مقداراً قيمتـه (Km/Rm)، ومنهـا يمكن إيجاد ثابت ميشيل (Km) وقيم لثوابت المشتقة من الجدول (11) هي:

Table (11) Chymotrypsin Catalysed cleavage of GPNA

[S] / 10^{-4} mol L^{-1}	Rate of change of absorbance / min^{-1}	Rats / 10^{-6} Moll^{-1} min^{-1}
2.5	0.018	2.2
5.0	0.031	3.8
10.0	0.048	3.9
15.0	0.058	7.1

$$K_m = 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol } L^{-1}$$

$$K_2 = 3.2 \text{ min}^{-1} \quad , \quad R_m = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

تركيبة المجموعة النشطة للكيموترايبسين

Composition of active site chymotripsin

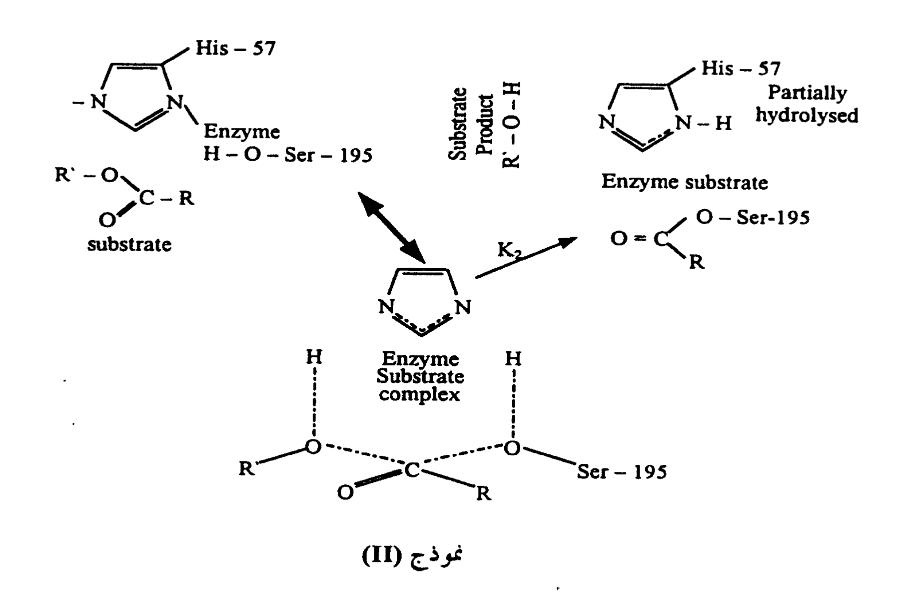
الكيموترايبسين عبارة عن عامل مساعد (حفاز) خميرة يستخدم لتحلل البيبتيدات والأميد، الإستر، ونحصل عليه من البنكرياس الحيواني Beef Pancreas ، وينقى بسهولة بواسطة التبلور، والوزن الجزيئي 25000 ويحتوي على 246 حمض أميني ويوصف بواسطة التصوير البللوري Grystallography وبواسطة دراسات أخرى تركيبية.

التفاعل التتابعي لتحلل الإستر في وجود العامل المساعد الحفاز الكيموترابسين.

$$E + R`-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \underset{H_2O}{\overset{K_s}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow[H_2O]{K_s} R\overset{O}{\overset{\|}{C}}OE + R`OH$$

$$\xrightarrow{K_3} R\,C\,OH + E \qquad -12$$

والذي يمكن أن يفسر لأول مرحلتين بواسطة.



نموذج (II)

الخطوة الثالثة حيث يدخل ماء في المتراكب النشط تشبه المعادلة (13) مع الماء تأخذ الخطوة R'OH كما في الخطوة (3) الموازية والانعكاسية للمعادلة (13) .

كيفية حساب طاقة التنشيط من القياسات الكيناتيكية عند عدة درجات حرارة

لنتخذ المثال التالي في حساب طاقة التنشيط في الماء وهو عملية تكسير مركب الديازونيوم (Benzen diazonium chloride) ، وكانت النتائج التي حصلنا عليها هي:

Temp-, °C	$-\log K\ s^{-1}$	Kelven T
15.1	5.032	288.2
19.9	4.697	293.0
24.7	4.362	297.8
30.0	4.003	303.1
35.0	3.684	308.1
40.1	3.369	313.2
44.9	3.087	318.0

أولاً- يمكن حساب طاقة التنشيط من هذه العلاقات وباستخدام معادلة أرهينيوس نرسم ln k مقابل (1/T) تعطي خطاً مستقيماً ، ومن خلال الميل يعطي ميل $(-E^{\pm}/2.303R)$ ومن معادلة أرهينيوس.

$$\ln k = -E^{\pm}/RT + \text{constant}$$

ومن عملية الرسم نحصل على ميل:

$$Slope = \frac{1.50}{0.25\times10^{-3}} = 6\times10^{3}K$$

وهذا المقدار يكافئ $(-E/2.303\ R)$

وحيث $(8.314) k^{-1} mol^{-1}$ ، إذاً طاقة التنشيط هي الميل × R × 2.303 لتعطي $114\ Kj\ mol^{-1}$.

كيفية حساب حجم التنشيط

يمكن حساب حجم التنشيط من عملية تحلل الأسيتاميد عند ضغط عال، عند ثبوت درجة الحرارة وذلك في إناء تحت ظروف خاصة وضغوط تطبيقية ثابتة باستخدام جهاز قياس الألوان والتفاعل هو:

$$CH_3CONH_2 + OH^- \rightarrow CH_3CO_2^- + NH_3$$

وبرسم العلاقة $(x/a - x)$ [رتبة ثانية] مقابل الزمن قيماً عديدة لمعدل الثابت عند ضغوط مختلفة ثابتة نحصل عليها، ومن هذه النتائج نستنبط حجم التنشيط بالعلاقة الآتية $\log k/k_o = -R\Delta V^{\pm}/RT$ ومن هذه المعادلة نرسم ln k مقابل الضغط يعطي خطاً مستقيماً وبميل قدره $-\Delta V^{\pm}/RT$. وكانت النتائج الآتية:

P/MP6	0.1	27.6	68.9	103.4
$k/10^{-5}\ mol^{-1}\ s^{-1}$	3.77	4.44	5.47	6.80

وبرسم هذه العلاقات يجب أن يكون حجم التنشيط ($\pm\Delta V$) حوالي $14\ cm^3\ mol^{-1}$.

طريقة الأدنى – التربيعي الخطي

قد يستفيد كل من اشتغل في الكيمياء الفيزيائية وذلك في كثير من العمليات التي قد لا يستطيع الباحث إيجاد طريقة حساب بعض الدوال أو كثير من النقاط التي لا تتماشى خطيا مع المطلوب، ويكون بعض النقاط إما حول الخط المستقيم أو خارجه، ولذا يلزم أخذ هذه النقاط ووضعها في صورة معادلة لتعطي الخط المستقيم المرجو في أبحاثه؛ لذا ففي عملية تحليل النتائج العملية لإيجاد أفضل الخطوط المستقيمة من خلال مجموعة من النقاط، هذا يمكن إيجاده بالنظر بعد عملية رسم المنحنيات، ولإيجاد أفضل الخطوط المحققة يمكن أخذ تقنية إحصائية مثل طريقة تربيع الخط، وباستخدام حاسبات إلكترونية. وهذه الطريقة تعطي أفضل الخطوط المستقيمة مع الخط المستقيم.

والمعيار أو القياس في ذلك وهو إيجاد أو أخذ النقاط ذات الانحراف حول الخط المستقيم ثم بتربيعها، وعلى أي حال هذه ليست طريقة وحيدة للانحراف يستطيع حساب التوازي للمحور لها. أو توازي المحور x أو تكون عمودية المسافات بين الخط.

فلو كان هذا السبب موجوداً (الأخطاء) في القيم المستنتجة بذلك الخط المربع بين النقاط هو:

$$y = a + b\,x \qquad -1$$

حيث (a) الجزء المقطوع والميل هو (b) للخط يمكن إيجاده بهذه العلاقة، والعلاقة هي رسم (y) بدون الاعتماد على x وبرسم x بدون الاعتماد على (y) . وعند التقابل يكون الخطأ مستقل والعلاقة:

$$\Sigma y = na + b\Sigma x \qquad -2$$

$$\Sigma xy = a\Sigma x + b\Sigma x^2 \qquad -3$$

حيث (n) عدد نقاط خلال الخط، ونلاحظ أنه لو كان المجموع x مساو للصفر من العلاقة (3) أو (a) = صفر، ميل المنحنى للخط التربيعي هو:

$$b = \frac{\Sigma xy}{\Sigma x^2} \qquad -4$$

والمعادلة (4) تعطي خطاً مستقيماً بميل أفضل مارا بنقطة الأصل عندما $(a = 0)$

وبالتطبيق للمعادلة (2) والمعادلة (3) – وقيم Σx^2, Σx, Σy, Σxy ، والقيم المحسوبة تعوض في المعادلة (2) , (3) وذلك بالنسبة (b,a) . باستخدام الحاسب.

$\Sigma x = 5.81$, $\Sigma y = 0.33999$, $\Sigma x^2 = 681.8563$ and $\Sigma xy = 3.930$

وعدد (n) = (8) حيث تكون نقطة الأصل نقطة، وحيث عند زمن صفر فلا يوجد تفاعل ومن المعادلة (2) ,(3) .

$$0.33999 = ba + 58.81\ b$$
$$3.9300747 = 58.81\ a + 681.8563\ b$$

وبحل (b) وذلك بضرب المعادلة الأولى بالمقدار (58.81/8) وبالطرح

$B = 0.005734$ (ln units of 10^4 s); $a = 0.0003452$

ومن المعادلة

$$(a-b)kt = \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

والمعادلة

$$\text{Ln } x = 2.303 \log x$$

فتكون قيمة ميل المربع الأدنى

$$b = (0.539 - 0.432)\ k/2.303$$

إذاً

$$K = \frac{2.303 \times 0.005734 \times 10^{-4}}{(0.539 - 0.432)}$$

ومطابقة مع القيم للعمود في أحد الجداول المتبعة في معادلة الدرجة الثانية بالاختلاف من حيث $(a \neq b)$.

* * *

أسئلة عامة

(١) باستخدام المعادلة $\Delta G^{\pm}{}_{e-s} = \frac{N_{Z_A \; Z_B} \, e^2}{\in d_{AB}}$ ،

والمعادلة $\Delta G^{\pm}{}_{e-s} = \frac{N_{Z_A \; Z_B} \, e^2}{\in d_{AB}} \left(\frac{d \ln \in}{\partial t} \right)_P$.

احسب الكهربية الساكنة المساهمة لحساب $\Delta G^{\pm}$, $\Delta H^{\pm}$, $T\Delta S^{\pm}$ بالكيلو سعر مـول باستخدام المعلومات الآتية.

$Z_A \, Z_B = -2 \, , \in = 80, (\partial \ln \in / \partial T)_p = -0.0046, dAB = 2.5A^o.$

(٢) تنبأ تأثير كلاً من: (a) زيادة ثابت العزل، (b) زيـادة القـوة الأيونيـة، (c) زيـادة الضغط الهيدروإستاتيكي على معدل التفاعلات الآتية:

$S_2O_8^{--} + 2I^-$	$\rightarrow$	$I_2 + 2SO_4^{--}$
$Co(NH_3)_5 \, Br^{++} + NO_2^-$	$\rightarrow$	$Co(NH_5)_5 \, NO_2^{\pm} \, Br^-$
$CH_3 \, Br + 2H_2O$	$\rightarrow$	$CH_2OH + H_3O^+ + Br^-$
$CH_3 \, Br + OH^-$	$\rightarrow$	$CH_3OH + Br^-$

إنتروبي التنشيط في كل حالة

يتغير معدل التفاعل بين أيونات فوق الكبريتات وأيونات اليود مـع القـوة الأيونيـة على النحو التالي:

L (moles per litre	0.00245	0.00365	0.00445	0.00645	0.00845	0.01245
K (litre mole^{-1} sec^{-1})	1.05	1.1.2	1.16	1.18	1.26	1.39

(٣) اقسم هذه النتائج بناءً عـلى المعادلـة $\log k = \log k_o + 2QZ_AZ_B \sqrt{I}$ وعـين قيمة Z_AZ_B ، لو أن خطوة معدل التعيين هو تفاعل بين فوق الكبريتات واليود $^-$ ، (I) وما هي الشحنة على أيون فوق الكبريتات.

(٤) استنتج حجوم التنشيط (in cm^3 per mole) لنتائج أربعـة تفـاعلات مـستعينا بالشكل (6) .

(٥) استنتج معدل ثوابت التفاعل الآتيـة مـستعينا بـالقيم المبينـة في جـدول (8,7) . والتفاعل هو:

أ- التحلل القلوي في 60% أسيتون لمركب ميثيل بارا – كلوروبنزوات ومركب ميثيل – ميتا – نيتروبنزوات.

ب- التحلل الحمضي في 60% إيثانول لمركب إيثايل بارا – ميثيل بنزوات إيثايل ميتا – ميثوكي بنزوات.

(٦) استنتج معدل التفاعل الثابت مستعينا بالقيم في جدول (9 , 10) للتفاعلات الآتية:

$$C_2H_5CH_2OH + H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5CH_2 - OSO_3H + H_2O$$

$$CH_3CH_2OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_3CH_2 = OSO_3H + H_2O$$

بعض الثوابت التي قد يستعان بها في تحليل معدلات التفاعل وقيمتها

$k = 1.380 \times 10^{-16}$ erg K^{-1} , $h = 6.624 \times 10^{-27}$ erg sec.

$N = 6.023 \times 10^{23}$ mol^{-1} , $R = 1.986$ Cal K^{-1} mol^{-1}

$R = 0.0821$ lit atm K^{-1} mol^{-1} , $R = 8.314$ K^{-1} mol^{-1}

ومن المعلوم أن كل واحد سعر حرارية يكافئ شعل قدره 4.18 Joul

$2.303\ R = 4.718$ Cal K^{-1} mol^{-1}

$e = 2.718$ (Base of natural logarithms) أساس اللوغاريتم الطبيعي

$e = 4.083 \times 10^{-10}$ ans e.s.u (electronic charge) الشحنة الإلكترونية

$k/h = 2.083 \times 10^{10}$ sec^{-1} K^{-1}

$ek/h = 5.66 \times 10^{11}$ K^{-1} sec^{-1} , $\log e^2k/h = 110.1872$

$\pi = 22/7$ $8pk = 3.468$

لحساب الطاقة الحرة للتنشيط $\Delta G^{\pm}$ من $(\log k_{10})$. اطرح المقدار $4.574\ T \log k_{10}$ من المقدار $4.574\ T \log_{10} \frac{KT}{h}$.

***



الباب الثاني

نظريات المحاليل الإليكتروليتية

Theories of Electrolytes

الأساس النظري للتفكك الإليكتروليتي: يعتبر الانخفاض في نقطة التجمد والضغط الأزموزي أقل بكثير من الكميات المقابلة للمحاليل غير الإلكتروليتية، ففي عام (1988) جي.فانت هوف J.Vant Hoff أدخل المعامل التجريبي $(i > 1)$؛ وهي عبارة عن معاملات فيزيائية سوف نتناولها فيما بعد وبإدخالها إلى المعاملة الخاصة بالضغط الأزموزي.

$$\pi = ic\,RT$$

ونظرية التفكك الإليكتروليتي والتي اقترحت بواسطة أرهينيوس S.Arrhenius (1884)، الذي أدخل عدة مقترحات أخرى على المقترحات التي قدمت مسبقا بواسطة آر كلاوسيس، س . وليامز وغيرهم (R. Clausius, C. Williams and otheres).

حيث تتفكك الأملاح، الأحماض، القواعد إما جزئيا أو كليا إلى أيونات عند إذابتها في الماء أو في بعض المذيبات القطبية، هذه الأيونات موجودة في المحلول غير مبال سواء بإمرار تيار كهربي خلال المحلول أم لا، بناءً على هذه النتيجة يتحرك عدد من جسيمات المحلول المستقلة أكثر منها في حالة عدم تفكك المحلول، وعملية الانخفاض في نقطة التجمد، الضغط الأزموزي، قيم لبعض الصفات الخاصة التجميعية للمحلول تتناسب طرديا مع عدد الجسيمات، ومع التخفيف في التركيز، عملية التفكك إلى أيونات طبقا لقانون فعل الكتلة، يقترب لقيمة محددة، وعمليا تصبح تامة وهي عملية التفكك.

وبتطبيق قانون فعل الكتلة علي أي تفاعل انعكاسي للمحاليل الإلكتروليتية المتفككة هو:

$$\underset{(i-\alpha)}{M_{v+}X_{v-}} \rightleftharpoons \underset{v+(\alpha)}{v_+M^{Z+}} + \underset{v-(\alpha)}{v_-X^{Z-}} \qquad -2$$

والوصول لحالة الاتزان هو:

$$Keq = \frac{m_{v+}m_{v-}}{m_{(M_{v+}X_{v-})}}$$

حيث (Keq) ثابت الاتزان للتفكك m – مولالية الأيونات والجزيئات غير المفككة. وكما هو ملاحظ أن عملية التفكك متساوية للأيونات السالبة والأيونات الموجبة.

وأيضا تأخذ تركيز الحجم المولاري [C] ، ولكن في مثل هذه الحالة فإن ثابت التفكك سوف يأخذ عدة قيم مختلفة. ولندع الأمر في إدخال مقياس للتفكك الإلكتروليتي وهي درجة التفكك (α) التي تمثل جزئية الجزيئات المتفككة إلى أيونات، إذاً كمية الأيونات بالجرام المتكونة من تفكك مول واحد لمادة والتي يعبر عنها بواسطة الكميات المدونة في صيغة التفاعل من المعادلة (2) ، وعليه يصبح ثابت التفكك كالتالي، ومن الجدير بالذكر أن $v_+ = v_- = 1$ وبالتالي:

$$Keq = \frac{m_{\alpha^2}}{i - \alpha} \qquad -3$$

ومن المعلوم أن مجموع v_+ , v_- هو عبارة عن العدد الكلي للأيونات المتكونة في المحلول عند إذابة مول واحد فيه. وهنا يجب أن نتعرف على متوسط العدد الكلي للجسيمات (سواء أكانت أيونات أو جزيئات) المتكونة بناءً على عملية التفكك لواحد مول والتي تضاهي لمعامل فانت هوف i ! :

$$i = 1 + (v_+ + v_- - 1)\,\alpha = 1 + (v - 1)\,\alpha \qquad -4$$

وللحصول على معامل فانت هو (i) . فإنه يجب أن نحسب درجة التفكك (α) . وبمواصلة التخفيف، فإن معامل فانت هوف يقترب للقيم العددية 2 ,3 ,4 معتمدًا على عدد الأيونات المتكونة من المحلول لجزيئات المادة. كما يتضح ما يلي:

$NaCl$	$\rightarrow$	$Na^+ + Cl^-$	$i \rightarrow 2$
Na_2SO_4	$\rightarrow$	$2Na^+ + SO_4^{--}$	$i \rightarrow 3$
$La\,Cl_3$	$\rightleftharpoons$	$La^{3+} + 3Cl^-$	$i \rightarrow 4$
$Na_4Fe(CN_6$	$\rightarrow$	$4Na^+ + Fe\,(CN)^{-4}$	$i \rightarrow 5$

هذا الأساس لنظرية التفكك الإليكتروليتي المقترح بواسطة أرهينيوس. هذه النظرية قوبلت من كثير من الكيميائيين (منهم. مندليف) [D. Mendelee] بالرفض؛ حيث اعتبروا أن مثل هذه المواد النشطة من الكلور النشط والصوديوم النشط لا يوجد في السائل في حالة منفردة أو لا يوجد في الماء، هذه الاعتراضات علي أي حال مرتبطة مع

الانتقال غير الملائم لصفات المعادن إلى الأيونية، في الوقت نفسه أيد بعض العلماء فكرة وجود مثل هذه الأيونات غير العادية، وعلى العموم هذه الاعتراضات اختفت في الحال، ولكن بدأت تظهر ثانية بعد مرور وقت قصير في أصل نظرية أرهينيوس، ففي عام (1912-1925) اعتبرت ضرورية لإدراك إعادة النظر في النظرية الإلكتروليتية، وحتى في عدم وجود نقاط الأصل في النظرية، إلا أنها إلى الآن مازالت قائمة وحقيقة واقعة.

ودواعي التفكك الإلكيتروليتي، فالصلب الذي يكوّن محلولاً إليكتروليتي هو الذي عند إذابته في الماء أو مذيب قطبي يكون طبقًا للقاعدة الأجسام البللورية التي لها شبكية أيونية أو شبكية متشابهة لبعضها، «فالمادة الجزيئية من حيث المبدأ لا توجد في حالة شبكية أيونية نقية»، وأي حجم من بللورة يمكن اعتبارها جزيئاً واحداً كبير الحجم، فالأيونات المضادة العلامة تكون شبكة مرتبطة مع بعضها بواحد بالآخر بقوة إليكتروإستاتيكية (كهربية ساكنة) electrostatic شديدة. فعندما تنتقل الأيونات تنتقل إلى المحلول، فإن الطاقة الداخلية للأيونات مع الأيونات القطبية للمذيب تتفرع أيونات الشبكية إلى المحلول، وتقاوم الطاقة الكهربية الساكنة الداخلية للأيونات في الشبكية. بعد ذلك تلتف جزيئات المذيب حول الأيونات والتي تكون الصولفاي Solvation ، أو المياه أو ما يشبه بالغلاف حول كل أيون، أو ما يشبه بالرؤوس حول الأيون (hydration). وطاقة الأيونات الداخلية المضادة سوف ترحل إلى المحلول وتلف بواسطة الأغلفة المياهية وتقلل بالمقارنة بطاقتها الداخلية في الشبكة (بمسافة مساوية r – بين الأيونات) بتناسب عكسي للنفاذية النسبية للمذيب (ε_r)، وفقًا لقانون كولومب (Coulomb's low) .

$$E = \frac{Z_A \, Z_B e^2}{\varepsilon_r \, r} \qquad -5$$

حيث Z_A ، Z_B عدد الشحنات الابتدائية (الأولية) للكاتيونات والأنيونات، r – المسافة بين الكاتيون والأنيون، ε_r – النفاذية النسبية للمذيب، ولو أن الطاقة الداخلية للأيونات تصبح مع المذيب مناسبة مع طاقة الأيونات الاهتزازية حول حالة الاتزان في البللورة الشبكية، سيحدث تفككاً بمصاحبة المحلول، ولنا أن نتذكر أنه في عملية التفكك، سيحدث انخفاضاً في الطاقة الحرة G للنظام، في حين أن الطاقة الداخلية (E) والإنثالبي الحراري (H) ربما يحدث لهما زيادة أو نقصاً خلال عملية التكوين، وهذا ما يعزى إلى عملية التنافر أو التجاذب بين الأيونات والمذيب، مما يؤدي إلى خروج حرارة أو

امتصاص حرارة عند عملية الذوبان، وعملية التغير في الطاقة عند الإذابة لأيونات الغاز تصبح كمياتها سالبة عالية، ويلاحظ أن نظرية أرهينوس بنيت على أساس نظرية فانت هوف في المحاليل المخففة والتي اعتبرت أن المحاليل تشبه الغازات الميثالية، ثم طورت بعد ذلك.

ومن الواضح مما ذكر سابقا أن الجزء المقرر في التفكك الإليكتروليتي وهو أن الأيونات لها دور مهم مع المذيب كما في مثل تكون الرؤوس في المحاليل المائية، المياه في المذيبات العامة (hydration in aqueous solution or Solvation in the nonaqueous solution). وأول من قدم عملية التفكك الإليكتروليتي بالماء (الرؤوس) للأيونات في عام (1888-1890) هو (في . كيستيا كوفسكي – V.Kistyakovsky) ، (كابلوكوف I.Kablukov) (1891) وضعا أساس تطوير النظرية الإليكتروليتية في الوضع الصحيح المبينة بواسطة مندلييف، وحدا بالتسمية بنظرية المياه (salvation theory) والنظرية الفيزيائية لفانت هوف وأرهينيوس.

كما أن العلاقة بين النفاذية النسبية (ε_r) للمذيب وقابليته لتكوين محلول موصل للتيار الكهربي قد لوحظت منذ مدة بعيدة، حيث إن الماء له ثابت عزم 81=(DC) عند 18°C وحمض السيانيد HCN – 107 عند 25°C ، حمض الفورميك 57-HCOOH عند 25°C ، وهذه المحاليل أقوى المذيبات في عملية التفكك، بينما الكحولات، الكتيونات، حمض الخليك والبيريدين لهم قيم نفاذية نسبية تتراوح ما بين 20 , 35 وأيضا يعدوا من المذيبات الإلكيتروليتية؛ بالرغم من أن نطاقها صغير عن الماء.

بالإضافة إلى قيمة النفاذية النسبية، ولأعظم مغزى وهو التفاعل الحادث بين جزيئات المذيب مع المذاب. وهذا التفاعل الداخلي يؤدي غالبًا لتكوين جزيئات جديدة، أو متراكبات جزيئية التي تكون قابلة للتفكك إلى أيونات في المذيب.

وكما أشير سابقا؛ عندما تذوب المواد الأيونية أو الشبكات القطبية القوية، لا تتكون أيونات جديدة غير الموجودة تماما في الشبكة ففي هذه الحالة المذيب الذي يقع على عاتقة تقسيم الأيونات المشحونة بالعكس وفصلها عن بعضها. وهذه العملية تختلف عند عملية التأين في الغازات حيث إن الصدمات لجزيئات الغاز مع السرعة العالية للجسيمات تسبب لتلك الإلكترونات التخبيط خارج الجزيئات، والناتج هو تكوين أيونات لشحنات

موجبة، إذاً مصطلح التفكك الإليكتروليتي، كما هو متبع لعمليات المحاليل للبلورات الأيونية في المذيبات القطبية المقررة بعاليه، فخصائص هذه العملية هي تكسير المواد البللورية إلى أيونات، وعليه التحرك المستقل في المحاليل، وفي النهاية يتكون محلول موصل للكهرباء، أي محلول إليكتروليتي، يكون صحة مصطلح التأين أقل؛ وبناء على هذه العملية على العموم لا تذكر مع التأين في الغازات، ويجب أن نتذكر أن التفكك الإليكتروليتي هو ناتج لفعل الجزيئات القطبية للمذيب على البللورة الأيونية (أو على الجزيء غير القطبي)، ولهذا السبب الأيونات المتكونة مجبرة للدخول بالقرب للداخل مع جزيئات المذيب (الصولفاي)، وفي هذا الشعور يكون بعيداً عن الاستقلال الحر.

مواطن الضعف لنظرية أرهينيوس

حقيقة إمكانية التوزيع للأيونات في المحلول مهمة للنظرية الإليكتروليتية ، وتبعًا للنظرية الأساسية للتفكك الإلكتروليتي بناءً على نظرية فانت هوف الفيزيائية للمحاليل، فالأيونات في المحلول في حالة حركة عشوائية، وبالتالي في حالة تشبه الغاز الميثلي. وإمكانية تطبيق قوانين حالة الغازات للمحاليل الإلكتروليتية شرحت بهذه التفاصيل.

وفكرة عملية التوزيع العشوائية للأيونات في المحلول، لا تتطابق أو توافق العوامل الكلية، حيث الكهربية الساكنة بين الأيونات مهملة، والقوة الكهربية المؤثرة على الجانب الآخر بعيدة نسبيا، ففي المحاليل الإلكتروليتية القوية حيث يلاحظ تفكك عال جدًا وتركيز الأيونات عال والمسافة بينهما صغيرة، والكهربية الساكنة بين الأيونات كذلك عالية؛ ولهذا لا يضعف تأثيرها في طبيعة التوزيع، ويظهر ميل طبيعة التوزيع في مدى معين مثلما حدث في عملية توزيع الأيونات في البللورة الأيونية، حيث إن كل أيون مماه أو محاط بأيونات أخرى معاكسة في الشحنة.

وبالتالي تتعين عملية التوزيع للأيونات بواسطة النسبة بين الطاقة الكهربية الساكنة وطاقة الحركة العشوائية للأيونات، وهذه الطاقات قابلة للمناقشة في القيمة، وهكذا التوزيع الكلي للأيونات في المحاليل الإليكتروليتية تكون حالة وسط بين التوزيع العشوائي والتوزيع المنتظم، هذا الشكل خاص لخصوصية طبيعة المحاليل الإليكتروليتية وتؤدي إلى صعوبة واضحة في تفهم النظرية الإليكتروليتية، وهي أولى الأساسيات في إيجاد طبيعة التوزيع الأيوني فيما بعد.

وبما أن القوة الكهربية الساكنة تميل لخلق مثل هذه التوزيعات عندما يحاط كل أيـون بواسطة أيونات مختلفة الشحنة، ولكن هذه الـشكلية تبطـل بواسـطة الحركـة العـشوائية للأيونات التي تؤدي بالتالي إلى توزيع عشوائي، هذا الاختلاف يـؤدي إلى تكـوين إطـار أيوني خاص حول كل أيون دائم.

كما أن نظرية أرهينيوس لا تحوي هذه الحقائق ولا تأخذها في الحسبان واسـتنتاجات عديدة لهذه النظرية تخالف النتـائج المعمليـة، حيـث إن أرهينيـوس افـترض أن التفاعـل الداخي للأيونات في المحلول لا يتأثر بعملية التوزيع والحركة الأيونية في المحلول، والتي تظل عشوائية كما في مخاليط الغازات الميثالية، وعلى هذا الأساس كان النص لأرهينيـوس أن صفات الأيونات المنفردة في المحلول لا تعتمد على التركيز، وأن بعض صفات المحاليل كلية تتناسب مع عدد الأيونات أو على العدد الكلي لعدد أيونـات المـذاب. وعليـه فطبقًـا لأرهينيوس إن الاتصالية الكهربية للمحلول يجب أن تتناسب مع عدد الأيونـات والتـي يمكن أن تساعدنا لقياس درجة التفكك.

فمع اعتبار تركز الأيونات على أي حال تفاعل الكهربية الساكنة لهم شيء طبيعي كما أشرنا ويكون ناتجاً عن التجـاذب المتبـادل (وهـذا يعنـي انخفـاض في العـشوائية لحركـة الأيونات)، إذاً سرعة الأيونات في المجال الكهربي عند أي فرق جهد سوف تقل مع زيادة التركيز، وبناءً على التجاذب المتبادل بين الأيونات لمخالفة الشحنة. وهذا التجاذب أيـضا يعمل على إضافة احتكاك، ولهذا الـسبب فـإن التوصـيل الكهـربي بواسـطته لا يـستطيع المساعدة للقياسـات المبهمـة لـدرجات التفكـك. وبالنـسبة للتفكـك العـالي للمحاليـل الإلكيتروليتية، وخصوصا عند تركيز عال، حيث يكون الخطأ واضحاً وملاحظاً، فطبقـا لنظرية أرهينيوس فإن درجة التفكك لمحلول إليكتروليتـي قـوي (α) تـتراوح بـين 0.75 وحتى 0.95 لتركيز 0.1 وحتى 0.01 مولار على التوالي، وأن ثابت التفكك الحـسابية مـن هذه القيم تتغير بشدة مع التركيز، وهذا يعني عدم ثباتها. كما أن درجة التفكـك الحـسابية تبعا للاتصالية الكهربية تختلف واضحة من التي وجدت للمحاليل الإلكتروليتية العاليـة التركيز (المركزة) من المعادلـة (4) ، وحقـائق أخـرى أيـضًا تـشير إلى أن درجـة التفكـك لمحاليل الإلكيتروليتية كما هو متوقع أعلى من القيمة الحسابية طبقًا لنظرية أرهينيوس، من هنا التأثير الحفزي لأيون الهيدرونيوم (H_3^+O) – الأيون المائي في المحاليل الإلكيتروليتيـة

القوية يتغير تدريجيا إلى التركيز الكلي للمذاب، حيث تضاف ميزة إلى استقلال درجة التفكك على التركيز.

كما أن الامتصاص الطيفي المصاحب لتشتت الملح في المحلول (طيف رامان) عند تركيز وحيد، لا يوجد خطوطاً طفيفة أو حزماً، وأنها توصف بعدم تفكك جزيئات، بالرغم من تركيز الأخير، وتبعا لقانون فعل الكتلة، يجب أن يكون كافيا للكشف عنها صفات أخرى عديدة للمحلول المخفف للمحلول الإليكتروليتي القوي مثل السعة الحرارية، انكسار الضوء (الانحراف)، حرارة المحلول يمكن أن تكون حسابيا صحيحة أكثر أو أقل كصفات إضافية على أساس الكميات المناسبة للأيونات والمذيب، بدون الأخذ في حساب الجزيئات غير المتفككة.

هذه الحقائق تكشف بوضوح تناقض أصل النظرية الإليكتروليتية الكلاسيكية للتفكك، بناءً على ذلك يمكن تطبيقها فقط للمحاليل الإليكتروليتية الضعيفة، والمعادلة (3) بعملية تصحيح مناسبة لاعتماد (α) على نشاطية الأيونات يمكن تطبيقها، المحاليل الإليكتروليتية يعتبر أحد ثابت التفكك $\alpha \leq 0.05$ ، ونقاط الضعف لنظرية أرهينيوس أخذت كبحث علمي للأحجار الأرضية الجديدة لنظرية المحاليل الإليكتروليتية القوية، ففي عام (1849) . فان لير (Van Lear) أوضح ما هو المطلوب بالأخذ في الاعتبار وهو القوة الإلكترو الساكنة في المحاليل الإليكتروليتية وفي (1906) - بجيرم أدخل تحسينات افتراض للتفكك الكامل (التأين) للمحلول الإليكتروليتي، وفي عام (1916) غوش (Ghosch) حاول خلق نظرية جديدة للمحاليل الإليكتروليتية القوية على أساس هذه الاقتراحات؛ ولكن بدون نجاح يذكر، كما أن الأساس للنظرية الكهروإستاتيكية للإليكتروليت طرحت أخيراً في عمل بواسطة ديباي هيكل P.Debye and E.Hückel .

النشاطية ومعامل النشاطية للإليكتروليتات:

يمكن إيجاد نشاطية الملح المذاب بناءً على الضغط البخاري، نقطة التجمد، وطبقًا لقيم إذابته، وخصوصا الطريقة المناسبة لإيجاد النشاطية ومعامل النشاطية للإليكتروليت وهي طريقة القوة الدافعة الكهربية (e.m.f) ، كل الطرق لإيجاد النشاطية للملح والمعادلات السابقة تؤدي كميا وصف الصفات الثيرموديناميكية الحقيقية للمذاب في المحمول كلية، بدون الإشارة أو إهمال سواء حدث تفكك أم لا، وعلى العموم، صفات

الأيونات المختلفة ليست متساوية، وفي الأساس من الممكن إدخال واعتبار دوال ثيرموديناميكة منفصلة للأيونات المختلفة الأنواع، وهذا الفرض يستخدم معامل النشاطية العملي γ^{-} .

$$\mu_{+} = \mu_{+}^{o} + RT \ln a_{+} = \mu_{+}^{o} + RT \ln m_{+} + RT \ln \gamma`_{+}$$

-6

$$\mu_{-} = \mu_{-}^{o} + RT \ln a_{-} = \mu_{-}^{o} + RT \ln m_{+} + RT \ln \gamma`_{-}$$

حيث إن كلا من $\gamma`_{-}$ , $\gamma`_{+}$ هما معامل النشاطية عند تركيز مساو للمولارلية m . ولهذا تسمى بمعامل النشاطية العملي.

ولكن الصفات الثيرموديناميكية للأيونات المختلفة لا يمكن إيجادها منفصلة من القيم التجريبية بدون إضافة افتراضات باستخدام أي طريقة، التغيرات المدروسة للصفات الثيرموديناميكية تتعلق دائما بعدد كبير للجسيمات، يعني لكل الأيونات المكونة للمادة، كل هذا يمكن أن نستطيع قياسه فقط بمتوسط قيم الثيرموديناميكي لكل الأيونات ولكل الجزيئات لهذه المواد المتحللة.

وهنا نوجد بواسطة المعادلة (6) العلاقة بين متوسط قيم للجهد الكيميائي (C.P) والنشاطية للملح وقيم الجهد والنشاطية للأيون للأجسام المختلفة، ولندع التفكك الإليكتروليتي للملح تبعا لهذه المعادلة:

$$A_{v+}\ X_{v-} = v_{+}A^{z1+} + v_{-}\ X^{z1-}$$

حيث إن كلا من v_{+} , v_{-} عدد الكاتيونات والأنيونات ، Z_{1+} , Z_{1-} عدد الشحنات، والتغير في الجهد الكيميائي لمكون المحلول مع التغير في تركيبته عند ضغط ودرجة حرارة ثابتة يتعلق بمعادلة جيبيس – دوهم Gibbs – Duhem ، ولنأخذ الافتراضات على عملية التفكك الكلي للإليكتروليت القوي. وبناءً عليه نستطيع تطبيق اشتقاق علاقة الإليكتروليت الضعيف مع الأخذ في الاعتبار عدم التفكك كاملا للأخير، والآن نعتبر محلول لواحد ملح يتكون من مادتين مذيب (1) ، ملح مذاب (2) وتكتب هكذا.

$$n_1\ du_1 + n_1\ du_2 = 0 \qquad \text{-a}$$

$$n_1\ d\ln a_1 + n_2\ d\ln a_2 = 0 \qquad \text{-b}$$

حيث إن (n_2 , n_1) عدد المولات للمكون وهذا يعني المذيب والمذاب على التوالي. فلو أخذنا (1000 g) مذيب، إذا $n_2 = m$, $n_1 = 1000/_{M_1}$ المولالية. إذا المعادلة (6)

تصبح:

$$1000/_{M_1}\ d\ \ln a_1 + m\ d\ \ln a_2 = 0 \qquad -7$$

وبمعنى آخر المحلول يحتوي المذيب، الكاتيون والأنيون، للمحلول في 1000 g للمذيب ونحصل على:

$$1000/_{M_1}\ d\ \ln a_1 + m_+\ d\ \ln a_+ + m_-\ d\ \ln a_- = 0 \qquad -8$$

فالتغير في (M_1) للمذيب لا يعتمد على كون الملح مكوناً واحداً للمحلول أو كون مكونات الكاتيونات والأنيونات منفصلة، هذه برهنة للاقتراح، فمن المعادلة:

$$\Delta\mu_1 = Rt\ \ln P_i / P_i^o$$

وكما هو واضح من المعادلة أن Pi تعتمد على التركيز لمحلول، لكن ليس على كيفية اعتبار المذاب، إذا المكون الأول للمعادلة (7) والمعادلة (6) متساويان، وبعد عملية الطرح بينهما نحصل على:

$$m_+\ d\ \ln a_+ + m_-\ d\ \ln a_- - m\ d\ \ln a_2 = 0 \qquad -9$$

وبناءً على عملية التفكك كاملا للملح

$$m_+ = v_+ m \qquad \& \qquad m_- = v_- m \qquad -10$$

وبإدخال المعادلة 10 في المعادلة (9) نحصل على

$$v + d\ \ln a_+\ v`_-\ d\ \ln a`_- - d\ \ln a_2 = 0$$

$$or\ d\ \ln \frac{a_+ v_+\ a_-^{v^+}}{a_2} = 0 = \text{constant} \qquad -11$$

النشاطية (a_2) للملح المذاب كمكون للمحلول يمكن إيجاده بواسطة المعادلة (7) بدون اعتبارات لتفككه. والحالة القياسية للنشاطية (a_2) يمكن اختبارها من المعادلة (11) وتكون مساوية للواحدة. إذا :

$$a_+ v_+ \quad a_-^{v^+} = a_2 \qquad -12$$

ولا توجد طريقة عملية لإيجاد قيم a_+ , a_- منفصلة ، ولهذا ندخل معامل وهو متوسط الأيونية $a_\pm$ ، الذي يعين كما يلي:

$$a_\pm \equiv \left(a_+^{v^+} \quad a_-^{v-}\right)^{1/v} \qquad -13$$

حيث $v = v_+ + v_-$ ومن المعادلة (12) والمعادلة (13) نحصل على:

$$a_\pm^v = a_2 \qquad -14$$

إذا نحن نحصل على كميتين كل منهما تميز نشاطية الملح المذاب، أولهما النشاطية المولارية بمعنى نشاطية الملح المعينة المستقلة للتفكك، التي وجدت بنفس الطرق التجريبية وبنفس المعادلات مثل نشاطية المكونات في المحاليل غير الإليكتروليتية، والجزء الثاني وهو متوسط النشاطية الأيونية ($a_\pm$) ، كلا الكميتين لهما علاقة بالمعادلة (14) .

ونحن الآن نستخدم متوسط النشاطية الأيونية $a_\pm$ وبالانخفاض في نقطة التجمد، وبطريقة موضوعة على التعيين من الضغط البخاري من الممكن إيجاد قيمة (a_2) ، والقيمة $a_\pm$ الموجودة في المعادلة (14) . والآن دعنا ندخل معادل النشاطية للأيونات v_+, v_- ومتوسط المولارية الأيونية $m_\pm$ ومتوسط معامل الأيونية النشاطية $v_\pm$ كما يلي:

$$a_+ = \nu`_+ m_+ ,\;\; a_- = \nu`_- m_- , m_\pm = \left(\nu_+^{\nu+} m_-^{\nu-}\right)^{1/\nu} = \left(\nu_+^{\nu+}\nu_-^{\nu-}\right)^{1/\nu} m ... \qquad -15$$

بالاستبدال (a_+), (a_-) في المعادلة (13) من المعادلة (15) بالنسبة للتغيير الخاص بهم مع الاعتبار أن

$$\lim a_+ \rightarrow m_+ = v_+ m$$

$$\text{when } m \rightarrow 0$$

$$\lim a_- \rightarrow m_- \;\; v_- m$$

نحصل على

$$a_\pm \equiv \left(\nu_+^{\upsilon+}\nu_-^{\nu-}\right)^{1/\nu}\left(\nu_+^{\upsilon-}\nu_-^{\upsilon-}\right)^{1/\nu} m = \gamma`_\pm \, m_{\,\pm} \qquad -16$$

بوضوح

$$\gamma`_\pm \equiv \left(\nu_+^{\nu+}\nu_-^{\nu-}\right)^{1/\nu} \qquad -A$$

والقيمة $\gamma_\pm$ تكون مهمة تميز انحراف ملح المحلول عن الحالة المثالية ويمكن أخذ هذه الرموز

$$a`_\pm = L\,\gamma`_\pm\, m$$

حيث (L) ثابت ويساوي المقدار $\left(\nu_+^{\nu+}\nu_-^{\nu-}\right)^{1/\nu}$ لأي أملاح لكل نوع محدد من التكافؤ.

وبأخذ هذه العلاقات كما يلي:

$$\gamma_\pm` = \frac{a_{+m}}{m_\pm} = activity\ coefficient\ (meanmolal)$$

$$f_\pm = \frac{a_{+C}}{c_\pm} = mean\ molar\ activity\ coefficient$$

وكما هو ملاحظ آخر معاملين متصلان بهذه العلاقة :

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln f_{\pm} + \ln \left(\frac{\rho}{\rho_o} - \frac{cM_2}{1000\rho_o} \right)$$

$$\ln f_{\pm} = \ln \gamma`_{\pm} + \ln \frac{\rho_o[M_1 + (M_2 - M_1)x]}{\rho M_1 (1-x)}$$

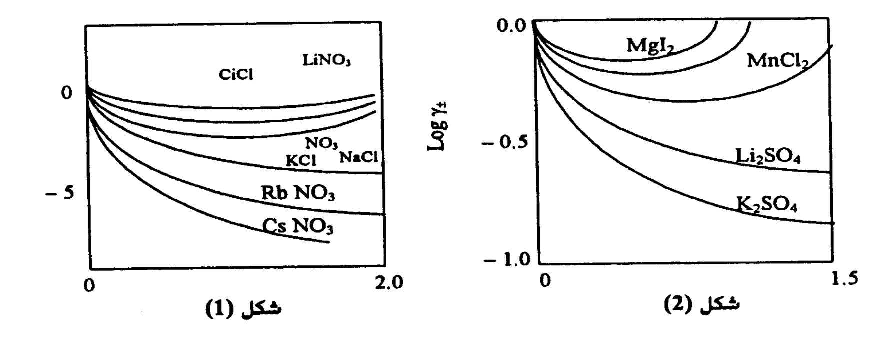
حيث إن M_1 , M_2 هما الكتل الجزيئية .

v – عدد الأيونات المتكونة بواسطة تفكك الجزيء . ρ , ρ_o - هما كثافتا المحلول والمذيب على التوالي، والفرق بين الرموز يتطلب دراسة المحلول في عدة مذيبات مختلفة، وأيضا مختلطة، حيث M_1,ρ متغيرات.

والجدول (1) يبين قيم لبعض المواد المتأينة

Valences (cat.anion)	Salt,	$v_{\pm}$	$\left(\nu_+^{\nu+}\nu_-^{\nu-}\right)^{1/\nu}$
1 – 1 , 2 – 2 , 3 – 3	NaCl, $CuSO_4$ $LaFe(CN)_6$	$(\nu_+ \nu_-)^{1/2}$	1
2 – 1	$CuCl_2$	$(\nu_+ \nu_-^2)^{1/3}$	1.588
1 – 2	K_2SO_4	$(\nu_+^2 \nu_-^1)^{1/3}$	1.588
3 – 1	$AlCl_3$	$(\nu_+ \nu_-^3)^{1/4}$	2.279
1 – 3	$Na_3Fe(CN)_6$	$(\nu_+^3 \nu_-)^{1/4}$	2.279
4 – 1	$Tn(NO_3)_4$	$(\nu_+ \nu_-^4)^{1/5}$	3.031
1 – 4	$Na_4Fe(CN)_6$	$(\nu_+^4 \nu_-)^{1/5}$	3.031
3 – 2	$al_2(SO_4)_3$	$(\nu_+^4 \nu_-^2)^{1/5}$	3.561

العديد من الأبحاث رأت أن منحنى متوسط معامل النشاطية يعتمد على التركيز (المولالية) ويأخذ قيمة أدنى، ويلاحظ من الدراسة لو رسمنا علاقة بين $\gamma'_{\pm}$ مقابل $(m^{1/2})$ نجد أن المنحنى في بادئ الأمر (أي عند المحاليل المخففة) يأخذ خطًا مستقيمًا وذلك بالنسبة للمواد أحادية - أحادية الملح، ثنائية – أحادية الملح شكل (1 , 2) .



شكل (1)   شكل (2)

ومن الملاحظ من الأشكال أن المركبات العالية الشحنة الأيونية للمـواد المـضافة لهـا تأثير على متوسط معامل النشاطية للملح الآخر، ويمكن تلخيص تأثير مخلوط الأملاح في المحاليل على معامل النشاطية لكل منهما بالقانون العام، فلو أن المجمـوع الكـلي للتركيـز لكل الأملاح في المحلول يمكن التعبير عنه بالقوة الأيونية، والقوة الأيونية هي عبارة عن نصف مجموع نتائج التركيز لكل أيون ومربع عدد الشحنات (التكافؤ) (z) المأخوذة لكل أيون في المحلول.

فلو أخذنا المولالية كمقياس للتركيز. إذا القوة الأيونية (I) للمحلول يمكـن التعبـير عنها كما يلي:

$$I = \frac{1}{2}\sum_i m_i \, z_i^2$$

لكل أيون $(m_i) = v_i \, m_k$ حيث m_k مولالية الملح. وبالنسبة للملح

$$m_+ \, z_+^2 + m_- z_-^2 = (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) m_k = 2_{sk} \, m_k$$

أي أن (I) تشتمل مولالية كـل ملـح مـضروبة بالمعامـل $S_k = \frac{1}{2}(v_+ z_+^2 + v_- z_-^2)$ ويعتبر ثابت لأي مادة لنوع معين من التكافؤ، وبالتالي يمكن حساب القوة الأيونية وتعين بواسطة هذه العلاقة.

$$I = \frac{1}{2}\sum_k 2 \, S_k \, m_k = \sum_k S_k \, m_k$$

وقيم المعامل (s_k) للأملاح المختلفة التكافؤ كما في الجدول (2) .

وقد اكتشف كل من العالم لويس ورانـدال G. Lewis and M. Randal القانون التجريبي للقوة الأيونيَة. فطبقًا لمتوسط معامل النشاطية الأيونية ($v_\pm$) للمادة المتفككة إلى أيونات تغير دوال عامة للقوة الأيونية (I) في المحلول، بمعنى أن المحلول الذي يحتوي على قوة أيونية، كل المواد تتحلل إلى أيونات تأخذ معامل نشاطية لا يعتمد على طبيعة ولا على تركيز المادة، ولكن يعتمد فقط على عدد التكافؤ للأيون الموجود المتفكك في المحلول كما هو واضح من تعبير القانون، هذا القانون صحيح عند تركيزات مخففة وأقل أو تساوي 0.02 .

جدول (2)

Valences	Salt	S_k
1-1	KCI	1
2-2	$CuCO_4$	4
3-3	$Lafe(CN)_6$	9
1-2, 2-1	K_2SO_4 , $CaCl_2$	3
3-1 , 1-3	$LaCl_3$, $Na_3Fe(CN)_6$	6
4-1 , 1-4	$ThCl_4$; $Na_4Fe(CN)_6$	10
3-2	$Al_2(SO_4)_3$	15

النظرية الإحصائية للإليكتروليتات (نظرية ديباي – هيكل)

هذه النظرية وضعت على عدة افتراضات أولية: وهي باعتبار الأيونات تتوزع في المحلول عند أي لحظة ممكنة بشرط ألا تكون عشوائية، ولكن بتطبيق قانون التفاعل الكولومبي لها، وعلى هذا الأساس عملية توزيع الأيونات المختلفة الشحنة حول كل أيون التي استخدمت فيها قوانين بطريقة الإحصائية الفيزيائية، وهذا يعني وجود غلاف أيوني أو سحابة أيونية ملتفة حول كل أيون، ولقد وجد أن كل أيون يتكون من شحنة مخالفة لكل مركز أيون، هذه الإحصائية غير مستوية التوزيع للشحنة الكهربية للإشارة المختلفة في الفراغ وهذا يعود إلى طاقة الوضع المتجاذب المتبادل الحادث لهذه الأيونات حيث يعتبر مكوناً في طاقة جيبس للمحلول، ولهذا ، فبحساب طاقة التجاذب المتبادلة للأيونات، يجب من الأفضل أن نتفهم كل الصفات الثيرموديناميكية وحساب عدد صفات الإليكتروليت المخفف، من الطبيعي أن الطاقة الكهروإستاتيكية للتجاذب المتبادل للأيونات أن تكون مهمة للصفات الكيناتيكية للأيونات مثل الاتصالية الكهربية للإليكتروليت.

في هذا الملخص لأساس النظرية الإحصائية للإليكتروليت، أولا يجب أن نشتق المعادلة للجهد الكهربي للسحابة الأيونية، ثم نبدأ في تناول المعادلة الخاصة بمتوسط

معامل النشاطية للإليكتروليت بعد ذلك، ويعين الجهد الكلي (φ_t) للمجال الكهربي حول مكون الأيون للجهد (φ) بواسطة الشحنة لمركز الأيـون وجهـد الأيـون المحـيط حولـه . (φ_a)

$$\varphi_t = \varphi + \varphi_a$$

مهمتنا هي إيجاد قيم كل من φ_t, φ بمساعدة معادلات الكهربيـة الـساكنة ثـم بعـد ذلك تعيين جهد الأيون المحيط (φ_a) .

ولنعتبر التوزيع الإحصائي للأيونات في المحلول مع العلاقة النفاذية ε_r حول الأيون المختار لمركز واحد، ولنعتبر كاتيون له شحنة (q) ؛ حيث يوجـد مجـال كهـربي مـع مـدار دائري منتظم حول هذا الأيون.

وجهد المجال عند أي نقطة عبارة عن دالة للمسافة (r) من النقطة إلى مركز الأيـون، وتبعا لقانون كولومب؛ الجهد (φ_r) - وهو الطاقة المتطلبة حول وحدة شحنة موجبـة إلى نقطة (r) من مالا نهاية هي:

$$\varphi_r = -\int_{\infty}^{r} E dr = -\int_{\infty}^{r} \frac{q}{\varepsilon_r r} dr = \frac{q}{\varepsilon_r r} \qquad -17$$

حيث E - تمثل شدة المجال وتساوي $\left(-\frac{d\varphi r}{dr}\right)$ فعندما تتحرك الشحنة الموجبة (q) مما لا نهاية إلى نقطة (r) هذه الطاقة تزداد بواسطة العلاقة $q\varphi_r = \frac{q^2}{\varepsilon_r r}$ وبالنـسبة للـشحنة السالبة (q-) التغير في الطاقة هو $\left(\frac{-q^2}{\varepsilon_r r}\right)$.

ودعنا نعين الجهد الكلي (φ_t) عند أي نقطة في الفراغ حول مركز الأيون، هذا الجهـد يعين بواسطة شدة الشحنة عند أي نقطـة والتـي تعتـبر ثابتـة أو سـاكنة، وهـي المتخلفـة بواسطة مركز الأيون وبواسطة الأيونات المتبقية والتي تتحرك عـشوائية، ولـو أن توزيـع الشحنات الكهربية في الفراغ يتغير باستمرار من نقطـة إلى نقطـة أخـرى، وعليـه فـاعتماد جهد المجال على محاور النقطة يمكن التعبير عنها بواسطة هذه العلاقة معادلة بويسون.

$$\Delta\rho_t = \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = -\pi\frac{\rho}{\varepsilon_r} \qquad -18$$

حيث ρ – كثافة الشحنات الموزعة في الفراغ، Δ – معامل لابلاس ولكي نعين كثافة الشحنة الموزعة ρ في حجم المحلول حول مركز الأيـون، والمتعلقـة بقيمـة الجهـد الكـلي للمجال (φ_t) عند كل نقطة في المحلول.

وعدد الأيونات الموجبة والسالبة في العنصر للحجم (dv) عند المسافة (ρ) من الأيون المسبب للمجال طبقًا لقانون بولتزمان للتوزيع

$$N_A n_+ \ dv = N_A \overline{n} + e^{-q\varphi_t kt} dV \ and \qquad -19$$
$$N_A n_- \ dv = N_A \overline{n} - e^{+q\varphi_t kt} dV$$

حيث إن $\overline{n}_-, \overline{n}_+$ متوسط تركيزات الأيونات في المحلول وهذا يعني متوسـط عـدد الجرامات لكل ١ سم[٣] . n_+ , n_- . التركيز الكلي لكل الأيونات في المعدل للحجم، N_A – عدد افوجادرو، φ_t – جهد المجال الكـلي في المعـدل للحجـم k, dv – ثابـت بولتزمـان. والكثافة الشحنية، مساوية لمجموع الشحنات المنشأة بواسطة كل الأيونـات الموجـودة في الحجم الكلي، ويمكن تعيينها بمساعدة العلاقة (19) .

$$\rho = \sum_i Z_i q_e \overline{n}_i \ N_A \ e^{-q_e \varphi_t / kt} dV \qquad -20$$

حيث إن الرمز qe – الشحنة الإلكترونية والتي يمكن أن تكـون موجبـة أو سـالبة، Zi – عدد شحنات الأيون (i) ، فلو كانت المكونات الموجودة أحادية التكافؤ أي أيونـات موجبة وسالبة فإننا نحصل على $n_+ = n_- = n$ وتكون

$$\rho = N_A \overline{n} \ q_e \ (e^{-q_e \varphi_t / kt} - e^{q_e \varphi_t / kt})$$
$$= 2N_A \overline{n} \ q \sin h \frac{q_e \varphi_t}{KT}$$

وبأخذ المعادلة 20 والخاصة بالرمز r في معادلة بويسون نحصل على

$$\Delta \varphi_t = \frac{4\pi q_e}{\varepsilon_r} \sum_i Z_i n_i \ N_A \ e^{-Z_i q_e \varphi_t / kt} \qquad -21$$

المجال المحيط للأيون يعتبر له كـروي منـتظم، لهـذا الـسبب فإنـه يمكننـا اسـتبدال الإحداثيات z, y, x في المعادلة (18) بإحداثي واحد فقط وهو (r) ، ولنـا أن نتـذكر أن φ_t يعتمد فقط على نصف القطر (r) ولا يعتمد عـلى الإحـداث الـزاوي، وبعـد الانتقـال إلى إحداثيات كروية:

$$\Delta\varphi_t = \frac{1}{r^2} + \frac{d}{dr} + \left(r^2 \frac{d\varphi_t}{dr}\right) = -\frac{4\pi q_e}{\varepsilon_r} \sum_i Z_i \bar{n}_i N_A e^{-Z_i q_e \varphi_t / kt}$$

وبفك الدالة الأسية في المعادلة من الشق الأيمن ليعطي هذه السلسلة

$$e^{-q_e \varphi_t Z_i / kt} = 1 - \frac{qe\,\varphi_t z_i}{kt} + \frac{qe^2\,\varphi_t^2 z_i^2}{2k^2T^2} \qquad -22$$

وعلى العموم لو اعتبرنا $KT \geq q_e\varphi_t z_i$ ، وعليه فإن السلسلة تتقارب عند نقطة واحدة إلى المقدارين الأوليين، وهذا من الواضح يكون صحيحا لدرجات حرارة عالية وعند محلول مخفف؛ حيث القيمة (φ_t) للأيونات الموزعة حول مركز الأيون ليست كبيرة حيث تعود إلى قيمة عالية للمسافة (r) ، وعليه نأخذ المعادلة (22) إلى المعادلة (21) كما يلي:

$$q_e \Sigma z_i \bar{n}_i N_A e^{-q} e z_i \varphi_t / KT = N_A \Sigma z_i \bar{n}_i q_e \left(1 - \frac{qe\,\varphi_t\, z_i}{kt}\right) \qquad -23$$

ولو كان المحلول متعادلاً فإن المقدار المجموعي وهو $O = \sum z_i \bar{n}_i q_e$ وبالتالي يتلاشى هذا المقدار من المعادلة (23) وتصبح المعادلة (21) كما يلي:

$$\Delta\varphi_t = \frac{4\pi q_e^2 N_A}{\varepsilon_r kt} \sum_i z_i^2 \bar{n}_i \varphi_t \qquad -24$$

وللاختصار $\Delta\varphi_t = x^2 \varphi_t$

علما بأن (x^2) تعتمد على التركيز وعلى الحرارة للمحلول ولا تعتمد على الجهد. والمقدار (x) وهو وحدات مقلوب الطول L^{-1} .

وبتكامل المعادلة التفاضلية للرتبة الثانية للمعادلة المختصرة.

$$\Delta\varphi_t = C_i \frac{e^{-kt}}{r} + C_2 \frac{e^{kt}}{r} \qquad -25$$

فعند $r = \infty$ القيمة φ تصبح صفرًا، ونحصل على $C_2 = 0$. والآن لإيجاد C_1 ، فلنعتبر المحلول مخففاً جدّا، وتكون المسافة بين الأيونات كبيرة بالمقارنة مع أنصاف أقطارها، حيث يعتبر التفكير الأخير مرحلة للإيجاد، وعليه بالنسبة للأيون qez المنعزل من الأيونات الأخرى إلى التخفيف اللامحدود يكون له الجهد $\varphi = \frac{qeZ}{\varepsilon_r r}$. وعند قيمة

صغيرة جدًا للمسافة (r) يقرب الأيـون فيكـون الجهـد في المعادلـة $\varphi_t = C_1 \frac{e^{-kt}}{r}$ سـوف تصبح مختصرة وعندها تكون $r \to 0$ وتصبح المعادلة.

$$\varphi_t = C_1 \frac{e^{-kt}}{r} = \frac{qe^z}{\varepsilon_r r}$$

ومن المعادلة يلاحظ أن الثابت C_1 هو المقدار $\frac{qez}{\varepsilon_r r}$. وتكون المعادلة كالتالي:

$$\varphi_t = \frac{qe^z}{\varepsilon_r} \frac{e^{-kt}}{r} \qquad -26$$

وعندما تكون $r > 0$ فـإن المجمـوع الكـلي φ_t للجهـد φ للأيـون نفـسه والجهـد φ_a للغلاف المحيط للأيون وهو

$$\varphi_a = \varphi_t - \varphi = \frac{qe^z}{\varepsilon_r r} \frac{e^{-kt}}{r} - \frac{qe^z}{\varepsilon_r r} = -\frac{qe^z}{\varepsilon_r}\left(\frac{1 - e^{-kt}}{r}\right) \qquad -27$$

والآن نعود لإيجاد كثافة الشحنة ρ من خلال $\Delta\varphi_t$ باستخدام المعادلات الآتية:

$$\rho = -\frac{\varepsilon_r \Delta\varphi_t}{4\pi} = -\frac{\varepsilon_r x^2 \varphi_t}{4\pi} = -\frac{x^2 q_e z}{4\pi} \frac{e^{-kt}}{r} \qquad -28$$

وبالتكامل (ρ) (المسافة r من مركز الأيون المتغير من صفر وحتى ∞) فإننـا نحـصل على الشحنة الكلية للمجال حول أيون واحد.

$$\int_0^\infty \rho 4\pi r^2\, dr = -x^2 q_e^z \int_0^\infty r\, e^{-k}\, dr = -q_e^z$$

إذا الشحنة الأيونية للغلاف المحيط حول الأيون يصبح مساويًا لشحنة مركز الأيون المخالفة العلامة، ولنكتب التعبـير $1/x$ عـلى أسـاس المعادلـة المختـصرة في المعادلـة (24) وإدخالها بدلا من (n_i) – التركيز:

والتعبير عنها كما يلي جرام أيون لكل $\left(n_i = \frac{Ci}{1000}\right)$

$$1/x = \sqrt{\frac{\varepsilon_r\, kt}{4\pi\, q_e^2}} \frac{\sqrt{\frac{1000}{N_A}}}{\sqrt{1/2 \sum_i Z_i^2 C_i}} \qquad -29$$

حيث المقدار $\frac{1}{2}\sum Z_i^2 Ci$ يعرف القوة الأيونية (I) ، وهذه القيمة عبارة عن التركيز الكلي لكل الأيونات في المحلول باعتبار الفرق بين الطاقات للتفاعلات الداخلية، حيث تتناسب مع مربع الشحنة العددية Z_i . إذا

$$1/x = K\sqrt{\frac{1000}{4\pi\, q_e^2 N_A}}\sqrt{\frac{\varepsilon_r\, T}{r}} \qquad -30$$

$$1/x = K\sqrt{\frac{\varepsilon_r\, T}{I`}} = 1.988\times10^{-10}\sqrt{\frac{\varepsilon_r\, T}{I`}} \qquad -31$$

فلو اعتبرنا (ε_r) – (DC) – ثابت العزل الكهربي – النفاذية النسبية للماء هي 81.3 عند 18°C . بفرض أن 0.01 = C ، فإننا نحصل للقيمة (1/x) للمدى (25×10^{-8} to 100×10^{-8}cm) معتمدة على عدد شحنات الأيون.

الشغل المبذول لثبات الغلاف (المحيط) الأيوني:

دعنا لإيجاد طاقة الجهد للتفاعل الداخلي للأيونات في المحلول، والتي تعين بواسطة الكهربية الإستاتيكية التبادلية التجاذبية للأيونات، حيث إن هذه الطاقة تضاف إلى تعبير طاقة جيبس للمحلول، ولتبسيط المعادلة $= -\frac{q_e z}{\varepsilon_r}\left(\frac{1-e^{-kt}}{r}\right)$ والخاصة لجهد الغلاف المحيط (φ_a) – وبحل الدالة الأسية إلى سلسلة واختصارها إلى شكل واحد .

$$\varphi_a = \frac{q_e z}{\varepsilon_r}x \qquad -32$$

ومن الشحنة لكل أيون q_e^z المتكونة بواسطة الزيادة في تغير الشحنة من صفر وحتى q_e^z .

ومن المعادلة $x^2 = \frac{4\pi q_e^2 N_A}{\varepsilon_r kt}\sum z_i^2 i\, n_i$ عندما $q^- = q_e^{\alpha z}$ فالقيمة `x تكون أقل من x وتعين بواسطة هذه المعادلة:

$$x` = \sqrt{\frac{4\pi\, q_e^2 N_A}{\varepsilon_r\, kt}}\sqrt{\sum z_i^2\alpha^2 n_i} = A\alpha\sqrt{\sum z_i^2 n_i} = \alpha\, x$$

إذا القيمة (`x) أيضا تزداد مع الزيادة في α ، وبأخذ المعادلة (32) ، للتعبير عن الجهد للغلاف المحيط الأيوني $\varphi_a$ عند المتغير `q .

$$\varphi_a` = -\frac{q_e \alpha_z}{\varepsilon_r} x` = -\frac{q_e\ \alpha^2 z}{\varepsilon_r} x \qquad -33$$

التغير في الطاقة حينئذ للتفاعل الداخلي للغلاف المحيط الأيوني مع مركز الأيون للجسيمات (i) مع تغير الشحنة الأخيرة، وهذا يعني شكل التكوين للغلاف المحيط الأيوني (ثبات الغلاف المحيط الأيوني) يمكن كتابته كما يلي:

$$dE = \varphi`_a\ dq` = -\frac{\alpha^2\ q_e^2\ z_1^2}{\varepsilon_r} x d\alpha \qquad -34$$

وبتكامل هذه المعادلة (34) لتعطي طاقة تكوين الغلاف المحيط الأيوني.

$$E_i = -\int_0^1 \frac{q_e^2\ z_1\ x\alpha^2\ d\alpha}{\varepsilon_r} = \frac{q_e^2\ z_1^2\ x}{3\varepsilon_r} \qquad -35$$

والقيمة (E) تتعلق بأيون واحد وغلافه المحيط الأيوني. وبضرب المقدار $n_i N_A$– حيث n_i – تركيز أو عدد الجرامات في لتر واحد في المعادلة (35) نحصل على كل الأيونات في المحلول.

$$E_e = \sum \bar{n}_i\ N_A E_i = -\frac{q_e^2\ N_A}{3\varepsilon_r} \sum \bar{n}_i\ z_i^2 x$$

وبإدخال $n_i = \frac{Ci}{1000}$ ومع معادلة القوة الأيونية I . نحصل على:

$$E_e = \frac{q_e z\ 2N_A}{3\varepsilon_r} \sum \frac{C_i\ Z_1^2 z}{2\times 1000} = -\frac{2}{3}\frac{q_e^2\ N_A}{\varepsilon_r \times 1000} I`x \qquad -36$$

والمعادلة (35 , 36) (E_e) وهي الكهربية الساكنة في طاقة جيبس الحسابية لمحلول ١ سم٣ يحتوي على $n_i\ N_A$.

حيث إن طاقة الغلاف المحيط الأيوني المتكون عبارة عن دالة معقدة للتركيز في المحلول وحيث إن كل من x , I تعتمد أو داخله في الحسبان. كما أن طاقة الشحنة للأيون المركزي عبارة عن جزء من طاقة جيبس للمحلول، ولكن يتناسب مباشرة لشحنة الأيون، وكذلك عند حساب حجم محدد للمحلول يتناسب مباشرة لعدد الأيونات.

معامل النشاطية للإليكتروليت:

مبدئيا تتميز المحاليل الإليكتروليتية المخففة بالحقيقة وهي أن حرارة المحلول للملح مساوية للصفر، ومعامل النشاطية لها مساويا للوحدة، إن إضافة المذيب لا يغير في الطاقة

للمحاليل المخففة جدًا، أي أن كل الأيونات بعيدة عن بعضها بمسافات كبيرة والطاقة التفاعلية عمليا ثابتة ولا تعتمد على التخفيف، وعلى الجانب الآخر كل الأيونات في المحلول مماهة كاملا وطاقة التفاعل الداخلية للأيونات مع المذيب أيضًا ثابتة ولمثل هذه الأيونات في المحاليل المخففة نذكر القانون التالي:

$$\mu_{i.id} = f(T) + RT \ln m_i = \mu_i^{\infty} m + RT \ln m_i \qquad -37$$

وبالتالي في المحلول المخفف النهائي فإن القيمة μ_i تتناسب خطيًا مع لوغاريتم m_i ، ولو حصل أن وجدنا اختلافاً عن المعادلة (37) وذلك بسبب التركيز العالي والناتج عن التفاعل الكهربي الساكن للأيونات بناءً على التقارب الحادث بينهما؛ فهذا الافتراض هو فقط للمحاليل المخففة. والقيمة γ_i لمثل هذا المحلول ليست مساوية للوحدة، والمعادلة (37) تصبح:

$$\mu_i = \mu_i^{\infty} + RT \ln a_i = \mu_i^{\infty} m + RT \ln m_i + RT \ln mi + RT \ln \gamma_i` \qquad -38$$

$$\mu_i = \mu_{i,id} + RT \ln \ln \gamma_i`$$

$$RT \ln\gamma_i` = \mu_i - \mu_{i,id}$$

الرمز $\mu_{i,id}$ يطابق تصور المحلول المخفف الذي له نفس المولالية m_i مثل المحلول الحقيقي بمعامل نشاطية أيونية $\gamma_i`$ موجودة. والمقدار $\mu_{i,id} - \mu_i$ – يكون مساويًا للفرق للطاقة الداخلية الكهروإستاتيكية E_{ei} التي تعود لواحد مول I . وطبقًا مع تعريف μ كما في اشتقاق طاقة جيبس (G) مع الصلة بالكتلة لإيجاد $\mu_{i.id} - \mu_i$ والمعادلة 36 للطاقة الكهربية الساكنة يجب تفاضلها مع العلاقة بعدد المولات للمتكون I .

ومبدئيا يجب أن نوجد العلاقة بين x ، $\overline{n}_i$ ، ولنفاضل المعادلة

$$x^2 = \frac{4\pi\, q_e^2 N_A}{\epsilon_r\, KT} \sum z_i^2 \overline{n}_i$$

بالعلاقة $\overline{n}_i$

$$2\,x \frac{\partial x}{\partial \overline{n}_i} = \frac{4\pi\, q_e^2 N_A z_i^2}{\epsilon_r\, KT} = \frac{x^2 z_i^2}{\sum \overline{n}_i z_i^2}$$

Hence

$$\frac{\partial x}{\partial \overline{n}_i} = \frac{z_i^2}{2\sum \overline{n}_i z_i^2}\, x$$

وبتفاضل المعادلة $E_{ei} = \frac{q_e^2 N_A}{3\in_r} \sum \overline{n}_i z_i^2 x$ ليكون

$$\left(\frac{\partial E_{ei}}{\partial \overline{n}_i}\right)_v = -\frac{q_e^2 z_i^2 N_A}{3\in_r} = x - \frac{q_i^2 z_i^2 N_A x}{6\in_r}$$

$$= -\frac{q_e^2 z_i^2 N_A}{2\in_r} x \qquad -39$$

من المعادلة $1/x = \sqrt{\frac{1000k}{4\pi q_e^2 N_A}} - \sqrt{\frac{\in_r T}{r}}$ للتعبير عن (x) في المعادلة (39) نحصل على:

$$\left(\frac{\partial E_{ei}}{\partial \overline{n}_i}\right)_v = -\frac{q_e^2 z_1^2 N_A}{2\in_r} \sqrt{\frac{8\pi q_e^2 N_A}{1000k}} \sqrt{\frac{\Gamma}{\in_r T}}$$

$$\left(\frac{\partial E_{ei}}{\partial \overline{n}_i}\right)_v = -\frac{q_e^2 z_1^2 N_A}{\in^{\frac{2}{3}} T^{\frac{1}{2}}} \sqrt{\frac{2\pi N_A}{1000k}} \sqrt{\Gamma} \qquad -40$$

حيث الشق الأيسر من المعادلة عبارة عن اشتقاق الطاقة الكهروإستاتيكية لواحد سم[3] لمحلول بغض النظر لعدد الجرامات الأيونية للجسيمات (I) وهذا يعني الشق الكهروإستاتيكي للجهد الكيميائي للتركيبة (i) . ولقياس التركيز m_i – المولالية – المعادلة الخاصة بالقوة الأيونية (I) يجب أن تتحول لتعطي التعبير:

$$C_i = \frac{m_i\, 1000\rho}{1000 + m_i\, M_i}$$

حيث (ρ) كثافة المحلول g/cm^3 ، وبالنسبة للتخفيف عند $1000 >> m_i\, M_i$ نحصل على:

$$C_i = m_i\, \rho_o$$

حيث ρ_o كثافة المذيب النقي، وبإدخال هذا التعبير في معادلة القوة الأيونية I

$$\Gamma = \tfrac{1}{2} \Sigma\, m_I Z_i^2\, \rho_o = I\, \rho_o$$

والرمز I يشير للقوة الأيونية للتعبير من خلال المولالية (m_i)، حيث $\Gamma = \tfrac{1}{2} \Sigma\, m_I Z_i^2$. ونحن نرى عند تخفيف مخفف، تكون $\rho = \rho_o = 1$ وتكون $\Gamma = I$. ولنتذكر أنه بالنسبة للقيمة (I) ,(I) تكون غير متساوية في المحاليل الفيزيائية. ولمقارنة

المعادلة (40)، بفرض أن $I`=I$ بالمعادلة $u_i=u_i^{\infty}+RT\ \ln\ a_i=u^{\infty}+RT\ \ln(m_i+\gamma_i)$
فالبقسمة على RT : إذا

$$\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial E_e 1}{\partial n_i}\right)=\ln\gamma_i=\frac{q_e^2 Z_1^2}{\varepsilon^{3/2}T^{3/2}K^{3/2}}\sqrt{\frac{4\pi N_A}{1000}}\sqrt{I^-}$$

$$where\ \log\gamma`_i=\frac{1.823\times10^6 z_i^2}{(\varepsilon_r\ T)^{3/2}}\sqrt{\frac{4\pi N_A}{1000}}\sqrt{I^-} \qquad -41$$

فالمادة $M_{v+}\ X_{v-}$ عندما تتفكك لتعطي:

$$M_{y+}\ X_{y-}=v+M^{Z+}+v_-\ X^{Z-}$$

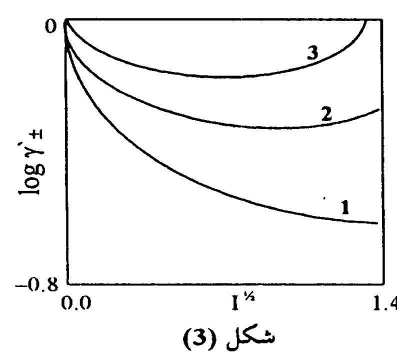
وبالتعريف لمتوسط معامل القوة الأيونية نحصل على:

$$\log\gamma`\pm=-\frac{1.823\times10^6}{(\varepsilon_r T)^{3/2}}\left(\frac{v+Z_+^2+v+Z_-^2}{(v_++v_-)}\right)\sqrt{I}$$

$$=-\frac{1.823\times10^6}{(\varepsilon_r T)^{3/2}}z_A z_B\sqrt{I`}=-A\ z_A z_B\sqrt{I`} \qquad -42$$

فلو أن $T = 298°C$ ، تكون (ε_r) مساوية 78.25 فيكون الثابت مساويًا 0.5117 .

والمعادلة (42) المعادلة النهائية لقانون ديباي – هيكل أول نظرية تقريبية لمعامل القوة الأيونية $\gamma`_\pm$ والمعامل (A) يعتمد على الحرارة بناءً على ثابت العزل الكهربي أو النفاذية النسبية ($\varepsilon_r$) ، وباختبار معادلة أو قانون ديباي – هيكل عند تركيزات مخففة نرى أن نصف علاقة الميل للخط المستقيم $\log\gamma`_\pm=\rho\ (I)^{1/2}$ للناتج $z_1\ z_2$ لأملاح مختلفة التكافؤ وكذلك علاقة الميل بعلاقة النفاذية النسبية لمذيبات مختلفة.

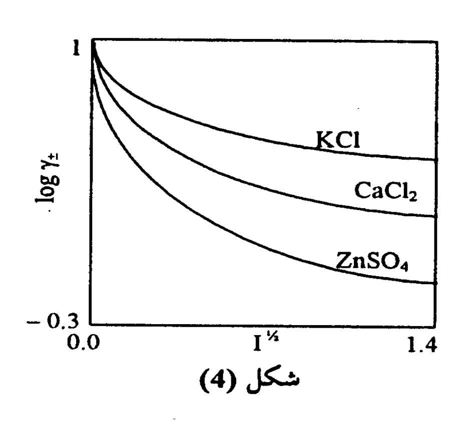


شكل (3)

ولاشتقاق معادلة أكثر دقة للطاقة الكهروإستاتيكية للأيونات نستخدم المعادلة $\varphi_a=-\frac{q_e z_m}{\varepsilon_r}x\frac{1}{1+ax}$ بدلا من المعادلة $\varphi_a=-\frac{q_e z_m}{\varepsilon_r}$ وبالتالي لإيجاد تعبير للمقدار $\log\gamma_\pm$ وما أكثر دقة فتعطي هذا التغير:

$$\text{Log}\ \gamma`_\pm=\frac{A_{z_1 z_2}\sqrt{r}}{1+Ba\sqrt{r}}$$

حيث B تتغير تغيراً طفيفاً مع درجة الحرارة، بالنسبة للمحاليل المائية تساوي $10^8\times(0.32-0.33)$ متوسط قطر الأيون $10^{-8}{}_{cm}\times(3.4)$ وناتج (Ba) في المقام يؤخذ بالوحدة وبالنسبة للمحاليل المائية $I = I^{`}$ ولهذا



شكل (4)

$$\text{Log}\ \gamma^{`}_{\pm} = \frac{A_{z_1 z_2}\sqrt{r}}{1+\sqrt{r}}$$

ولحساب الاستقطابية للجزيئات القطبية للمذيب حول المذاب (تصحيحات أخرى للشق (Cl) يدخل في المعادلة لديباي – هيكل). وناتج المعادلة :

$$\text{Log}\ \gamma^{`}_{\pm} = \frac{A_{z_1 z_2}\sqrt{r}}{1+Ba\sqrt{r}} + Cl \qquad -45$$

حيث الثابت C يختار تجريبيا شكل (3) يبين اعتماد لوغاريتم متوسط معامل النشاطية على $I^{1/2}$ بناءً على عدة معاملات مختلفة لديباي هيكل وهم

$$1 = -A_{z_1 z_2}\sqrt{I^{`}} = \lg o\ \gamma^{`}\pm$$

$$2 = \frac{A_{z_1 z_2}\sqrt{I^{`}}}{1+BaI^{`}} = \lg o\ \gamma^{`}\pm$$

$$3 = \frac{A_{z_1 z_2}\sqrt{I^{`}}}{1+Ba\sqrt{I^{`}}} + Cl = \lg o\ \gamma^{`}\pm$$

وذلك للثوابت C, Ba, A والشكل (4) والذي يبين طبيعة الخط لاعتماد $\log \gamma^{`}_{\pm}$ على $I^{1/2}$ عند تركيزات مختلفة، وميل الخط عند (I→0) لأملاح مختلفة التكافؤ.

الأزواج الأيونية والثلاثية

اشتقت المعادلات الخاصة بالنظرية الكهروإستاتيكية ومعامل النشاطية وأيضًا الكهربية الاتصالية بناءً على افتراض أن المحاليل الإليكتروليتية تتفكك كاملا باستخدام الافتراضات الأساسية للنظرية الكهروإستاتيكية وتستطيع إدخال تصور الأيونات الزوجية (ionic pairs) ، التي في بعض الأحيان تشبه الجزيئات التي لم تتفكك، هذا التصور المرئي أول من تناوله سيمنشينكو Semmenchenko 1922 مستقلا عن برونستد

Brönsted 1926 حيث تتكون الأزواج الأيونية عندما يقترب كاتيون وأنيون مع بعضهما حتى المسافة بينهما تكون أقل من المسافة الحرجة (L_{cr}) وتعين بهذه المعادلة الآتية:

$$L_{Cr} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{3\varepsilon_r KT}$$

الطاقة الوضعية لأيونين مختلفين في الشحنة عند مسافة معينة ولتكن المسافة الحرجة مساوية للمقدار 2kt ، والطاقة الحركية ليست كافية للتغلب على التجاذب المتبادل، كما أن الأيونات تظل مقيدة في حالة زوجية وبالتالي لا تشارك في التوصيل الكهربي، على الرغم من أنها ليست جزيئات حقيقية، ومن الممكن حساب عدد الأيونات حول مركز الأيون الحاملة للشحنة المضادة بين تلك المسافة الحرجة L_{Cr} وكذلك بين أقل مسافة ممكنة بين مركزي الأنوية (أنصاف أقطار التصادم) ، وعلى هذا الطريق نعين عدد الأزواج الأيونية، درجة التفكك وثابت التفكك لها طبقًا لقانون فعل الكتلة، المسافة الحرجة للماء عند 25°C لأحادي التكافؤ ليست أكبر من (3.57 A°) ، وهذا يعني أن الأزواج الأيونية صغيرة جدًا، كما يوجد تفكك في المحلول، وبالنسبة لأيونات حاملة لشحنات كبيرة وفي مذيبات لها نفاذية نسبية صغيرة، تكون (L_{cr}) لها قيمة عالية، وعملية التجميع تكون أكبر. كما أن التجمع أيضًا يعتمد على نصف القطر للأيون ويزداد مع النقص في أنصاف الأقطار وهذا يكون مع زيادة المسافة التقريبية للأيونات فمثلا في محاليل $[LaFe(CN)_2]$ مختلطة له ثابت عزل كهربي ($\varepsilon < 57$) فإن ثابت التفكك للأيونات الزوجية تقل مع الانخفاض في النفاذية النسبية وهذا مطابق مع النظرية، وهذا النقص في ثابت التفكك يتراوح ما بين 10^{-5}, 10^{-3} ، وفي محلول تركيزه m = 0.1 ، درجة التفكك للزوج الأيوني يتغير من 0.3 وحتى 0.03 مع الانخفاض في النفاذية النسبية ε_r في المحاليل المائية والتي لها نفاذية نسبية C_r=81 محتوى الأزواج الأيونية عند تركيز صغير يعتبر جزءاً من المائة.

فلو اعتبرنا تكوين أيونات ثلاثية أو رباعية؛ فالثلاثية تتكون عندما الزوج الأيوني يقترب من الثالث كما يلي:

$$B^- A^+ + B^- \rightarrow [B\ A\ B]^-$$
$$B^+ A^- + B^+ \rightarrow [B\ A\ B]^+$$

فإمكانية تعيين تكوين الثلاثية الأيونية ليس فقط من عوامل الطاقة ولكن أيضًا من التوزيع التبادلي من تقارب الأنوية بينما الرباعية الأنوية من زوج من الأنوية الزوجية كما يلي:

$$2[A^+\ B^-] = \begin{bmatrix} A^+ & B^- \\ A^- & B^+ \end{bmatrix}$$

فالتصور الثلاثي ونظرية ثابت الثلاثي قد يستخدمان لتفسير المنحنيات الشاذة

للاتصالات الكهربية، فبالنسبة للمحلول مع نفاذية نسبية قليلة مثل مخلوط (الماء – ديوكسان) تعمل قيم الاتصالية الكهربية إلى إمكانية الوصول لترسيخ وجود أزواج أيونية وثلاثية، والتركيز وثابت التفكك، لمثل هذه القلويات $LiCl_2^-$, $AgCl_2^-$, $BaCl^+$ توجد في المحاليل المائية على هذه الصورة، بمعنى تكوين متراكبات.

تفاعل الأيونات مع جزيئات المذيب

الجزيئات وتركيباتها في المحاليل الإليكتروليتية قد فسرت على شكل مرضٍ، لإيجاد فكرة للحالة الموجودة لهذه المشكلة، والآن نعتبر بعض هذا النقاط.

عندما تكون مادة على هيئة بللورة شبكية أيونية وأذيبت في سائل له نفاذية نسبية عالية، فإن الأيونات المكونة لسطح البللورة والجزيئات الثنائية القطبية للمذيب يحدث بينهما تجاذباً تبادليا الواحد مع الآخر. وهذا التجاذب المتبادل ناتج عن قوى تجاذب وهذه يمكن التعبير عنها كما يلي:

$$F = -\frac{\mu_i e_2}{r^3}$$

حيث μ_i – العزم القطبي لجزيء المذيب ، e_2 – الشحنة على الأيون .. r – المسافة بين الأيون وأطراف الأقطاب المتصلة به، وهذه المعادلة من السهولة اشتقاقها بناءً على قانون كولومب مع طول الأقطاب الزوجية.

وفي عمليات المحاليل، ترتحل الأيونات وتقترب بجانب جزيئات المذيب بناءً على ناتج تجاذب، الطاقة الوضعية والحرارة تقل وتنطلق، والمحلول يصاحبه انضغاط، والتي تعتبر عملية اندماج للمذيب حول الأيونات، ثم يتكون حول كل نواة أو أيون سطح من الجزيئات ومرتبطة حول الأيون، هذه العملية تعرف بـ(الصولفاي) Solvation. المياه بروتون الصولفاي له طبيعة خاصة – الخطوة الأولى لتفاعل البروتون مع المذيب يمكن اعتباره على أنه تفاعل كيميائي. الأيونات المتكونة تعرف بالأيونيوم الأيون . Iyoniumions

$$\left.\begin{array}{ll} H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ & \textit{hydroxonium ion} \\ H^+ + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OH_2^+ & \textit{ethoxonium ion} \end{array}\right\} \textit{Iyonium ions}$$

والمتراكب الناتج عن ارتباط الأيون المتكون يشبه للأيونات الأخرى.

ولنعتبر بعض الظواهر المصاحبة لأيونات المحلول، فالتغير في صفات المحلول

مقارنة بصفات المتراكب للمركب النقي (الماء – الملح) عندما يختزل لكتلة ثابتة للمحلول أو المذيب طبيعيا يزداد مع الزيادة في أيون التركيز، ولكن عند حساب التغير الكلي في خصوصية كل وحدة كتلة للمذاب (لكل مول)، فصفات المحلول المخفف جدًا تتغير بوضوح، وهذا من السهل فهمه إذاً في مثل هذه الظروف تكون المسافة بين الأيونات كبيرة بقدر كاف، و لا تتأثر الأيونات الأخرى بفعل الأيونات في المذيب، حيث إنها واضحة تماما ، فتبدأ الأيونات المنفصلة في التقارب بزيادة التركيز على أي كمية لمذيب وتبدأ الجزيئات تتعادل ويزداد تنافس أيونات المذيب ويقل تأثير المذاب لكل مول.

التأثير الحجمي للمحلول

يمكن حساب الحجم الظاهري φ_2 للمذاب عند إذابة مول واحد على افتراض أن المذيب لا ينضغط على محلول الملح، أي إن:

$$V = n_1 v_1^o + n_2 \varphi_2$$

حيث (n_2 , n_1) عدد المولات للمذيب والمذاب على التوالي، V - حجم المحلول – v_1^o حجم لمول واحد للمذيب النقي، والحجم لمول واحد للمذاب في الواقع الأيونات لا تنضغط عمليا أو غير قابلة للانضغاط، بمقارنة حجم لمول واحد من ملح في البللورة مع الحجم الظاهري لمول واحد من أيونات لهذا الملح في المحلول. ويمكن أن نعين انضغاط المذيب المختزل لمول واحد من ملح مذاب، وكما نرى بعض الشواهد في الانخفاض في الحجم لبعض الأملاح في الجدول (4) . الحجوم الظاهرية للأملاح المذابة والتمدد المولاري في الإذابة.

جدول (4)

Salts	Volumes, $Cm^3 \times mol^{-1}$		
	v_1^o	v_2	$v_1^o - v_1^o$
$CuSO_4$	44.27	- 4.9	- 49.2
$MgSO_4$	45.12	- 1.7	- 46.8
K_2CO_3	56.93	8.55	- 48.38
NaOH	18.78	- 3.75	- 22.53
$K_2Cr_2O_7$	109.30	92.45	- 16.38
NaCl	27.02	16.28	- 10.74
LiCl	20.50	17.02	- 3.48

السعة الحرارية للإليكتروليت

السعة الحرارية للمحاليل الإليكتروليتية مثلها مثل الحجم، وأقل من القيمة المضافة بمعنى أن السعة الحرارية للمذيب تقل بإذابة المذاب، هذا النقص يطابق الذي يحدث في

عدم تأثير المياه للأيونات على المذيب، ولكن في وجود تدرج الضغط حول الأيونات كما أشير إليه سابقًا وهذه معلومات عامة أن الزيادة في الضغط عند درجة حرارة الغرفة تعطي انخفاضاً مناسباً للسعة الحرارية للماء.

حرارة المماه

يمكن حساب الطاقة أو الحرارة بمقارنة طاقة الحجم المولاري للشبكة الأيونية وحرارة المحلول للملح (u) , (Q_{SO}) على الترتيب، والفرق بين القيمتين هي حرارة المحلول للأيونات الحرة لمول واحد للمادة (حرارة الصولفاي – $Q_{solv.}$).

$$Q_{solv} = - u + Q_{solv}$$

هذه القيمة ربما تكون موجبة أو سالبة بناءً على نوع المحلول، كما أن هذه القيمة دائمًا سالبة؛ بمعنى حرارة طاردة. جدول (5)

جدول (5)

Salts	$Q_{solv.}$ KCl mol^{-1}		
	in water	In CH_3OH	In C_2H_5OH
LiCl	- 213	- 216	- 217
NaCl	- 186	- 189	- 190
NaBr	- 175	- 179	- 178
NaI	- 134	- 170	- 169
KI	- 144	- 146	- 148

التركيب الجزيئي للمحاليل المائية

كل جزيء ماء يرتبط بأربع جزيئات أخرى بترتيب رباعي السطوح، بواسطة رابطة هيدروجينية، كما يوجد مسافة شاغرة على شكل قنوات عظيمة القطر، ليست فقط على حلقة تشبه ما تم نشره سابقا ولكن أيضًا على هيئة جزيئات ثنائية القطبية.

وأيضًا الكحولات بوضوح تحتوي على كل من السلسلة الجزيئية لهذا النوع وهي:

```
                                    R
                                      \
O – H ------ O – H ------ O – H ------ O – H
|            |            |
R            R            R
```

وأيضًا الشكل المغلق المتراكب

R   R
O ------ H – O
| |
H ------ O – H
R

فالنوع الأول قطبية التجميع (polar association) وأما الثاني العـزم يعتـبر صـغيراً (غير قطبي الجميع) nonpolar association .

***

الباب الثالث

الكيمياء الكهربائية

Electrochemistry

الكيمياء الكهربائية تتعلق بدراسة توصيل الكهرباء عبر المادة، كما أن هذا العلم يدرس أيضًا الأكسدة والاختزال بناءً على أن جميع المواد تحتوي على إلكترونات وتدخل في جميع الأربطة الكيميائية كما تدرس العلاقة بين التغير الكيميائي والطاقة الكهربية سواء عمليا أو نظريًا، وأيضًا تحويل مثل هذه الطاقات إلى طاقات أخرى مثل الكيميائية إلى كهربية والعكس كما في عملية التحليل الكهربي حيث إن التفاعلات الكيميائية يمكن استغلالها في إنتاج طاقة كهربية كما في الخلايا الجلفانية.

التوصيل المعدني:

مبدئيًا التيار الكهربي ما هو إلا عبارة عن مرور شحنات كهربية وذلك عن طريق حامل لهذه الشحنات في المعدل الموصل، مثل الإلكترونات مثلا، المعادن يكون التوصيل فيها بناءً على الإلكترونات، وهذا التيار من تطويع مصدر كهربي (قوة دفع كهربية) وذلك من بطارية مثلا، أو حاشدة ولابد من دائرة كاملة لتعطي طاقة كهربية، والشكل العام للفلزات عبارة عن صفوف متراصة من أيونات موجبة متوغلة في بحر من الإلكترونات (محاطة) السالبة، فلو تصورنا معدناً (M) مركزه (M^+) محاطاً بكمية من الإلكترونات السالبة (e^-) دائمًا في حالة حرة للتحرك في أي مكان؛ ولكن بشرط الحيز الموجود للبللورة (قطعة من المعدن)، فعند وضع المعدن في مجال كهربي مؤثر فإن (e^-) تهاجر من خلال الفلز وتدفع جميع الإلكترونات السالبة الحرة في أحد الأطراف، وعمليًا من الصعب جدًا أن تفصل الإلكترونات الحرة من الشحنات الموجبة إلا عند وجود كمية من الطاقة العالية، والتي تعرف بطاقة التأين ويلاحظ وجود مراحل لمثل هذه الطاقة وتزداد كلما زادت مستويات التأين فالتأين الثاني أعلى من الأول، والثالث أعلى من الثاني وهكذا، كما أن الاهتزازات للبللورة تزداد مع زيادة درجة الحرارة كما يمثل التوصيل.

ويقاس التيار الكهربي بالأمبير [A] ، وتقاس كمية الشحنة الكهربية بـالكولوم [C] (coulombs) ، والذي يعرف بكمية الكهرباء التي تمر خلال نقطة في ثانية بمقدار كهرباء أمبير واحد [Amper] ، ولهذا

$$1\ A = 1C/S^{-1} \quad -1$$

$$\text{or} \quad 1\ C = 1A\ .\ S \quad -2$$

كما أن التيار يدفع خلال الدائرة بواسطة فرق جهد كهربي والـذي يقـاس بالفولـت (Volts)(V) ، وهو يستغرق جول واحد من الشغل لتحرك كولوم واحد من جهد أدنـى إلى جهد أعلى عندما يكون فرق الجهد واحد فولت ويكون واحـد فولـت نـصه كالتـالي: مساويًا جول واحد/ كولوم، وواحد فولت، كولوم عبارة عـن وحـدة للطاقـة ويـساوي جولّ واحداً.

$$1V = 1\ J/C \quad -3$$

$$1V.C = 1\ J \quad -4$$

فرق الجهد بين نقطتين لـسلك ، جـورج أوم George Ohm في عـام 1826 أوضـح تقديريًا العلاقة بين فرق الجهد (δ) بالفولت، التيار (I) بالأمبير. كما يلي:

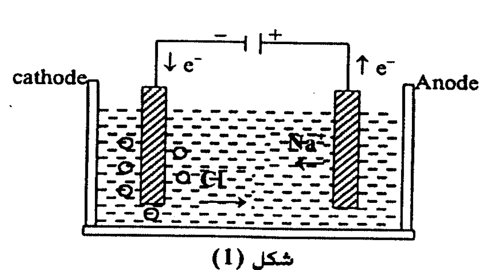
$$I = \delta / R \quad -5$$

$$\text{or} \quad \delta = I\ R \quad -6$$

حيث ثابت التناسب R – قانون أوم ، والذي يعرف بالمقاومة وتقاس المقاومة بالأوم (Ω) ، وهي الفولت المطلوب لدفع تيار أمبير واحد خلال مقاومة أوم واحد.

التوصيل الإليكتروليتي: Electrolytic conductance

ولكن بالنسبة لعملية التوصـيل الإليكتروليتـي في المحاليـل حيـث لا يحـدث حمـلاً للشحنات بواسطة الأيونات إلا عندما تصبح هذه الأيونات للإليكتروليت حرة للتحرك؛ لهذا التوصيل الإليكتروليتـي يكتـسب أساسًـا أملاحـاً منـصهرة وبواسـطة المحلول المائي للإليكتروليـت، عـلاوة على ذلك يتطلـب دعـم التيـار خـلال مـرور الإليكتروليـت الموصـل أن يـصاحبه تغـيراً كيميائيـاً بتحريـك الأيونات.



شكل (1)

هذه الأساسية للتوصيل الإليكتروليتي يمكن توضيحها جيدًا بهذه الخلية في الشكل (1) ، فبالنسبة لتحلل مصهور كلوريد الصوديوم بين أقطاب خاملة (لا تدخل في التفاعل)، حيث منبع التيار يدفع إلكترونات داخل الخلية، والتي تعتبر سالبة الشحنة، حيث الإلكترونات تنزح من ناحية اليسار (القطب الموجب)، حيث يتولد مجالاً كهربياً. كما أن أيون الصوديوم (الكاتيون الموجب) يتجه ناحية القطب السالب (ينجذب ناحيته) القطب الباحث عن الكاتيون، كما أن الكلوريد ينحرف ناحية القطب الموجب (الباحث عن الأنيون)، وأن الشحنة الكهربية في التوصيل الإليكتروليتي تتحرك بواسطة تحرك الكاتيونات تجاه الكاثود، والأنيونات تتحرك تجاه الإتجاه المعاكس للقطب الموجب الباحث عن السالب (الأنيونات السالبة).

وبالنسبة للدائرة الكاملة: تفاعلات القطب يجب أن يصاحبها تحركاً لأيونات فعند القطب الكاثود (الباحث عن الكاتيونات الموجبة) بعض الجسيمات الكيميائية يجب أن تكتسب إلكترونات ثم يحدث لها اختزال، وعند القطب الأنود (الباحث عن الأنيونات السالبة). حيث الإلكترونات يجب أن تسحب من بعض الأجسام الكيميائية أي يحدث لها عملية أكسدة.

كما يمكن تمثيل تفاعل الخلية كما يلي:

$Na^{+} + e^{-} \rightarrow [Na]$ reducution

$2Cl^{-} \rightarrow Cl_2 + 2e^{-}$ oxidation

التحليل: Electrolysis

التحليل الكهربي لكلوريد الصوديوم (مصهورة) يعطينا خدمة كمصدر بخاري لمعدن الصوديوم وغاز الكلور، طرق أخرى مشابهة أيضًا يمكن استخدامها في إنتاج المعادن النشطة مثل البوتاسيوم، الكالسيوم، المغنسيوم .... في وجود بعض المحاليل المائية، وعموما الماء يدخل في تفاعلات الأقطاب مفضلا عن الأيونات المشتقة من المذاب، كما أنه ليس من الضروري أن التيار يحمل بالأيونات ويفقد الشحنة عند الأقطاب.

ففي تحلل برمنجنات النحاس يمكننا إدراك هجرة الأيونات من خلال التوصيلات الإليكتروليتية التالية حيث أيونات النحاس (المياه) وكذلك أنيونات البرمنجنات ذات

الشكل البنفسجي MnO_4^- ، وذلك في وجود محلول معدني (مثل حمض النتريك أو حمض معدني أخر). ثم يترك المحلول تحت تأثير الخلية المعدة لذلك، وبعد مرور التيار يلاحظ انتقال أيونات النحاس تتحرك داخل الخلية إلى القطب السالب الكاثود ويمكن الكشف عنه باليود (التجربة المعلومة)، كما أن أنيونات البرمنجنات MnO_4^- تتحرك داخل الخلية ناحية القطب الموجب (الباحث عن الأنيونات) الأنود حيث يلاحظ اللون البنفسجي.

وعلى العموم ففي تحلل كبريتات الصوديوم، حيث يتحرك أيون الصوديوم ناحية القطب السالب (الكاثود) وكما أن أيون الكبريتات يتحرك ناحية القطب الموجب (الأنود). وكلا من هذين الأيونين من الصعب فقد الشحنة عندما يحدث تحليل وتوصيل بين أقطاب خاملة، حيث يلاحظ خروج غاز الأيدروجين عند القطب الكاثود، والمحلول المحاط بالقطب يصبح قلويا، أي حدوث اختزال غير اختزال أيون الصوديوم.

شكل (2)

$$E^- + Na^+ \rightarrow Na$$

ويكون حاصل التغير الحادث عبارة عن اختزال للماء

$$2e^- + 2H_2O \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-$$

وعمومًا بالتفاعل عند الأقطاب يتم هكذا

عند الكاثود $2e^- + 2H_2O \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-$

عند الأنود $2H_2O \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+ + 4H^-$

وكما هو معلوم بأن الماء إليكتروليتاً ضعيفاً، وهذا مساويا للمقدار (10^{-7} × 2) عند تأينة عند $25°C$.

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

أو للاختصار

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ \; OH^-$$

حيث تكون ميكانيكية التفاعل للكاثود في التحلل المائي لكبريتات الصوديوم غير معلومة ولربما يحدث أن أيونات أيدروجين الماء أن تفقد الشحنة، وعليه فإن التفاعل يتم على هذه الطريقة.

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$$
$$2e^- + 2H^+ \rightarrow H_{2(g)}$$

وبضرب المعادلة التأينية للماء في اثنين ليكون التفاعل التأيني هكذا:

$$2e^- + 2H_2O \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2\,OH^-$$

وعلى العموم فإن الماء يختزل عند الكاثود (ليحدث غازاً أيدروجيناً صاعداً وأيوناً هيدروكسيل)، بينما كتيون الملح (المذاب) من الصعوبة بإمكان اختزاله عند الكاثود، ولماذا؟. حيث يقابل أيون الهيدروكسيل (OH^-) مع أيون الكاتيون (N_a^+) ليكوّنا محلولاً قلوياً بناءً على المعادلة الآتية: وهو ما يظهر المحلول القلوي عند الكاثود.

وأما بالنسبة لعملية الأكسدة التي تحدث عند القطب الأنود، وعملية التحلل لكبريتات الصوديوم، نلاحظ هجرة الكبريتات SO_4^{--} تجاه قطب الأنود وأيضًا يصعب تأكسده.

$$2SO_4^{--} \rightarrow S_2O_8^{--} + 2e^-$$

وعليه يحدث تفضيلاً لأكسدة الماء، والامتزاج لهذا التفاعل كالتالي:

$$H_2O \qquad H^+ + OH^-$$
$$4OH^- \rightarrow O_{2(g)} + 4H_2 + 4e^-$$

ولهذا يلاحظ تصاعد غاز الأكسجين عند هذا القطب، ويحدث أن يكون محلول هذا القطب حامضي؛ بمعنى أن عملية الأكسدة للماء عند الأنود تنتج غاز الأكسجين وأيون هيدروجين.

ويكون التفاعل التام لعملية تحلل كبريتات الصوديوم عند الأقطاب كما يلي:

$$2[2e^- + 2H_2O \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-]$$
$$2H_2O \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^-$$

$$6H_2O \rightarrow 2H_{2(g)} + 4H^+ + 4OH^- + O_{2(g)}$$

ولو تم خلط المحلول، فسوف يتم تعادل واحد مع الآخر وهو أيونه الأيدروجين وأيون الهيدروكسيل، ويكون حاصل ناتج الخلية هو:

$$2H_2O \xrightarrow{elec.} 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$$

وهو ما يحدث في عملية تحلل الماء، ولكن في مجال التحليل، حيث إن الأيدروجين يهرب بعيدًا عن الأنود، عند مكان تولده تجاه الكاثود، وفي السلوك نفسه ، أيون الهيدروكسيل يرتحل تجاه الأنود، هذه الأيونات تعادل واحداً مع الآخر في المحلول الموجود بين الأقطاب.

وعملية التحلل لكلوريد الصوديوم في محلول مائي بين أقطاب خاملة [ملاحظة الأقطاب الخاملة يمكن أن تكون أقطاباً من الجرافيت مثلا] والذي يعطينا فكرة عن عملية حيث الأنيون يفقد شحنته ولكن الكاتيون لا يحدث له ذلك.

$$\begin{array}{llll} \text{at anode} & 2Cl^- & \rightarrow & Cl_{2(g)} \\ \text{at cathode} & 2e^- + 2H_2O & \rightarrow & N_{2(g)} + 2OH^- \\ \hline & 2H_2O + 2Cl^- & \rightarrow & H_{2(g)} + Cl_{2(g)} + 2OH^- \end{array}$$

كما أن أيون الصوديوم يظل كما هو لا يفقد الشحنة في المحلول والتفاعل كالتالي:

$$2H_2O + 2Na^+ + 2Cl^- \xrightarrow{elec.} H_{2(g)} + Cl_{2(g)} + 2Na^+ + 2OH^-$$

وهذه العملية تستخدم في إنتاج غاز الأيدروجين التجاري وغاز الكلور وكذلك في إنتاج هيدروكسيد الصوديوم بعد عملية تبخير للمحلول الموجود في الخلية عند القطب اليسار.

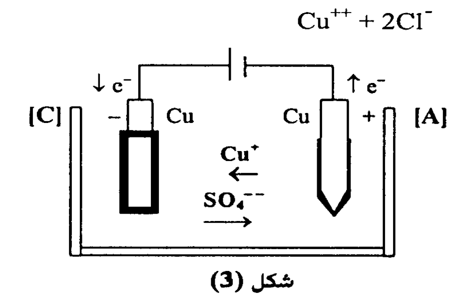
وتتم عملية تحلل كبريتات النحاس بين أقطاب خاملة، حيث التيار يحمل بواسطة النحاس Cu^{2+} والكبريتات $(SO_4^{--}(II))$ ، والتيار الخامل للكاتيون يفقد الشحنة؛ ولكن الأنيون لا يحدث له ذلك أي فقد للشحنة.

$$\begin{array}{llll} \text{at anode} & 2H_2O & \rightarrow & O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \\ \text{at cathode} & 2[2e^- + Cu^{++} & \rightarrow & Cu(s)] \\ \hline & 2\,Cu^{++} + 2H_2O & \rightarrow & O_{2(g)} + 2Cu(s)\ 4H^+ \end{array}$$

وبالطبع فمن الممكن إدراج عملية تحليلية بين أقطاب خاملة حيث كلا من الأيونين (الكاتيون والأنيون) يحدث لهما فقد للشحنة، وكمثال لمثل هذا النوع؛ تحلل كلوريد النحاس في محلول مائي بين أقطاب خاملة.

at anode	$2Cl^-$	$\rightarrow$	$Cl_{2(g)} + 2e^-$
at cathode	$2e^- + Cu^{++}$	$\rightarrow$	$Cu(s)$

$$Cu^{++} + 2Cl^- \rightarrow Cu(S) + Cl_2(s)$$



شكل (3)

وأيضًا من الممكن أخذ إليكترود نفسه يدخل في التفاعل، فلو أخذنا كبريتات النحاس في محلول مائي ويتم تحلله بين أقطاب من النحاس فإننا نلاحظ أيون النحاس يفقد شحنته عند الكاثود، وكما في الشكل (3) .

$$2e^- + Cu^{2+} \rightarrow Cu$$

ولكن توجد عدة احتمالات ممكنة للأكسدة عند الأنود:

$2\,SO_4^{--}$	$\rightarrow$	$2S_2O_8^{--} + 2e^-$
$2\,H_2O$	$\rightarrow$	$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^-$
$Cu(s)$	$\rightarrow$	$Cu^{2+} + 2e^-$

أكسدة معدن النحاس للقطب يلاحظ حدوثها من ثم عند الأنود نحاس القطب (الخارج منه) يدخل المحلول على هيئة أيون، ثم يرحل إلى الكاثود أيون النحاس [Cu^{2+}] ثم يفقد الشحنة على سطح القطب، هذه العملية تستخدم لإنتاج نحاس نقي أو تنقيته. حيث يستخدم النحاس المحمل بالشوائب كأنود في خلية، ثم يستخدم محلول من كبريتات النحاس، كما أنه توجد ملاحظة مهمة في التوصيل المعدني والتوصيل الإليكتروليتي؛ وهي بزيادة درجة الحرارة في التحليل الإليكتروليتي تزداد عملية التوصيل، ولربما يعود إلى تأيينين مهمين وهما:

١ - يزداد متوسط الطاقة الحركية للأيونات في المحلول بزيادة درجة الحرارة، وحركة الأيونات تزداد عشوائيتها.

٢ - لزوجة السائل تقل أيضًا مع ارتفاع درجة الحرارة وكذلك التوتر السطحي وعلى ذلك تكون الأيونات حرة الحركة ومقاومة المحلول لها تكون أقل مما يسرع في هجرة الأيونات من قطب إلى قطب على حسب نوع الشحنة، وهذا التأثير يعتبر الأكثر أهمية.

أول من تناول العلاقات الكمية بين الكهربية والتغير الكيميائي والتي وصفها هو ميشيل فراداي Michael Faraday ، ويعد شغل فاراداي هو الأحسن والمتفق عليه بالمراجع لأنصاف التفاعل التي تحدث خلال التحليل في الخلية، فالتغير عند الكاثود في عملية تحلل مصهور كلوريد الصوديوم.

$$Na^+ + e^- \rightarrow Na$$

فمن الملاحظ أن إلكتروناً واحداً مطلوب لإنتاج ذرة صوديوم، وبالتالي فإن مول واحد من الإليكترونات (عدد أفوجادرو للإلكترونات) مطلوب لإنتاج مول واحد من معدن الصوديوم $\left(Na\ (g)23 \tilde{-}\right)$. كمية الشحنة المكافئة لمول واحد من الإلكترونات تعرف فاراداي (F) . وهذه القيمة وجدت مساوية 96.500 كولوم [C] .

$$1\ F = 96.500\ C$$

ولو أن (F 2) من الكهرباء استخدمت فيكون الناتج (2) Na . وهي الكمية المكافئة لفاراداي واحد من الكهرباء أضيفت إلى الكاثود، فسينزح العدد نفسه والكمية نفسها المكافئة للإلكترون من الأنود أي إن:

$$2\ Cl^- \rightarrow Cl_{2(g)} + 2e^-$$

وهذا يعني استهلاك لفاراداي واحد من الكهرباء، تحدث مول واحد من أيون الكلور (Cl^-) وبالتالي تنتج نصف مول من غاز الكلور. وهذا يفيد أن استهلاك (F 2) – ينتج مولاً واحداً من غاز الكلور أي تكون كافية لفقد شحنة مول واحد من الكلور.

والعلاقة بين المولات من المادة والفاراداي للكهربائية هما الأساس لحسابات أو علاقات قياسية التي تدخل في التحليل، ولنا أن نتذكر أن واحد أمبير (A) مساويًا لواحد كولوم لكل ثانية ومن القياسات السابقة لنا أن نسوق نص ما تم شرحه سابقًا في عدة قوانين:

١ – كمية المادة المتكونة عند الأقطاب تتناسب طرديًا مع كمية الكهرباء التي تستهلك في الخلية.

٢ – كمية المادة الناتجة خلال عملية التحليل بواسطة كمية من الكهرباء تتناسب مع أوزانها المكافئة.

مثال (١): إذا علم بأن الشحنة على إلكترون أحادي هي $1.602 \times 10^{-19} C$ احسب عدد أفوجادرو من هذه المعلومة، علما بأن فاراداي واحد مساويًا 96.500 C .

الحل

$$\text{عدد الإلكترونات} = 96.500 \times 10^{3} C \left(\frac{1\ electron}{1.6022 \times 10^{-19} C} \right)$$
$$= 6.023 \times 10^{23}\ electrons$$

مثال (٢): كم عدد جرامات النحاس التي تترسب على الكاثود عند تحليل كبريتات النحاس بواسطة كمية من الكهرباء مساوية (0.750 A) في 10.00 min .

الحل

عدد فاراداي

$$No.of\ \ F = 10.0 \min \left(\frac{60\ s}{1 \min} \right) \left(\frac{0.750\ C}{1\ s} \right) \left(\frac{1\ F}{96.500\ C} \right)$$
$$= 0.00466\ \text{F}$$

At Cathode the reaction is $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$

وهذا يعني (2 F) ترسب مولاً واحداً من النحاس. (63.5 g) – نحاس

$$\text{No.of}_{(g)} \text{ of Cu} = 0.00466\ \text{F} \left(\frac{63.5g}{2F} \right) = 0.1479(g)$$

مثال (٣): احسب حجم الأكسجين الصاعد عند الأنود عند معدل الضغط ودرجة الحرارة في المثال السابق ، ثانيا: لو أن 100 مل من 1 مول من $CuSO_4$ في الخلية، فما هو تركيز أيون الأيدروجين عند نهاية التحليل. باعتبار عدم حدوث تغير للمحلول خلال التجربة وكذلك لتفاعل الأنود وهو:

$$2H_2O \rightarrow 4H^{+} + O_{2(g)} + 4e^{-}$$

الحل

من المعلوم أنه يوجد ($2O_2$) في مركب كبريتات النحاس ($CuSO_4$) وعليه (4) فاراداي تنتج مولاً واحداً من (O_4g) – 22.4 لتر عند STP

$$\text{No.of L. } O_{2(g)} = 0.00466\ \text{F} \left(\frac{22.4\ O_{2(g)}}{4F} \right)$$
$$= 0.0261\ \text{L. } O_{2(g)}$$

4 – فاراداي تنتج 4 مول من (H^+_{aq})

$$\text{No. of } H^+eg = 0.00466\ F\left(\frac{4mol\ H^+eg}{(4F)}\right)$$
$$= 0.00466\ \text{mol} \ldots\ldots (H^+aq)$$

وكمية الأيدروجين (H^+) الناتجة من الماء يمكن إهمالها لصغرها.

$$\text{No.of mol of } H^+eq = 1000\ \text{mL sol}\left(\frac{0.00466\ mol\ H^+eq}{(100.mL\ sol.)}\right)$$
$$= 0.0466\ \text{mol}\ (H^+eq)$$

وبالتالي يكون المحلول يحتوي على 0.0466 مولار من أيون الأيدروجين

مثال (٤): كم عدد الجرامات من غاز الكلور التي تنتج عند مرور تيار شدته 10 أمبير لمدة 5.0 دقيقة لمصهور كلوريد الصوديوم؟

الحل

$$\text{No.of Coulomb;} = 10.A \times 5.0\ \text{min} \times 605 =$$
$$= 3000\ C.$$

$$\text{No.of F} = \frac{3000}{96.500} = 0.0311\ \text{Faraday}$$

والتفاعل في الخلية عند الأنود هو:

$$2\,Cl^- \rightarrow Cl_{2(g)} + 2e^-$$

لذا فإن مولاً واحداً من الكلور (Cl_2) يتطلب (2 F) لذلك

$$\text{No.of mole of } Cl_2 = 0.0311\ F\times\left(\frac{1mol\ of\ Cl_2}{2\ F}\right)$$
$$= 0.0156\ \text{mol}$$

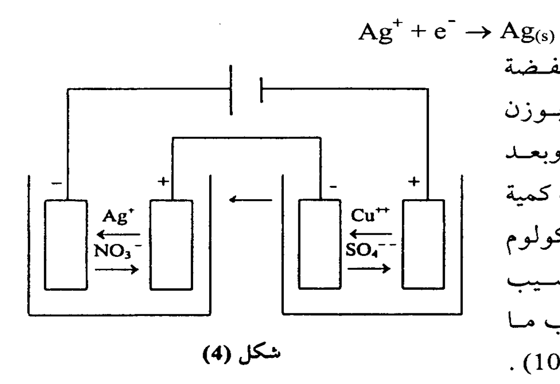
ويكون عدد الجرامات هو:

$$= 0.0156 \times \frac{2\times 35.45}{1\ mol\ Cl_2} = 1.11g$$

ولتبين التجربة الآتية التي تحقق القانون الثاني من قانونا فاراداي للأوزان المكافئة، فلو أخذنا خليتين على التوالي والكهرباء تمر خلال إحدى الخلايا أولا وذلك بناءً على وجود مصدر كهربي ثم بعد ذلك تمر خلال الخلية الثانية قبل أن تعود للمصدر الكهربي.

فلو أن أحدهما هو محلول من نترات الفضة في إحدى الخلايا وبالتالي التفاعل عند الكاثود هو:

$$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag_{(s)}$$



شكل (4)

وبالتالي يحدث ترسيباً للفضة على سطر القطب المستخدم، بوزن القطب قبل عملية التحليل وبعد عملية التحليل، يمكننا حساب كمية الفضة المترسبة وكذلك عدد الكولوم التي استنفذت لعملية الترسيب وحيث إن فاراداي واحد يرسب ما مقداره من الفضة (107.868 g) . والذي يكافئ كولوماً واحداً. حيث نفس العدد من الكولوم سوف يمر خلال الخليتين شكل (4) .

مثال (٥): ما هي كتلة النحاس التي تترسب عند تحليل $CuSO_4$ والتي في الوقت نفسه تترسب جراماً واحداً من الفضة ولو استخدمنا أمبيراً واحداً فما هو الزمن المطلوب لترسيب هذه الكمية من النحاس بالدقيقة.

الحل

أ- من التفاعل نجد أن (2 F) ترسب 63.5 g من النحاس Cu كما أن (1 F) يرسب (107.868 g) من الفضة.

$$\text{No.of Cu(g)} = 1.00 \text{ g Ag } \frac{(1\,F)}{(107.9\ g\ Ag)} \times \left(\frac{63.5 gCu}{2F}\right)$$

$$= 0.294 \text{ g Cu}$$

ب- No. of min.required =

$$= 1.00 \text{ g Ag} \left(\frac{96.500}{(107.9\ g\ Ag}\right) \times \left(\frac{1 \text{ min}}{605}\right)$$

$$= 14.9 \text{ min}$$

الخلية التي يستخدم فيها منبع للطاقة الكهربية تعرف بالخليـة الفلتائيـة أو الجلفانيـة [Alessandra Volta (1800)] أو (Luigi Golvani 1780) همـا أول مـن طـوع التغـير الكيميائي لإنتاج كهرباء.

فالتفاعل بين معدن الزنك (Zn) وأيونات النحاس في محلول عبارة عن تفسير للتغير المستمر في انتقال الإلكترونات.

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}aq \rightarrow Zn^{2+}aq + Cu_{(s)}$$

وعلى العموم الميكانيزم الدقيق لعملية انتقال الإلكترون غـير معلـوم، ويمكـن عـلى الأقل الإشارة إلى التفاعل السابق باعتباره ارتباطاً لتفاعلات أنصاف خلية كالتالي:

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad \text{at anode}$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)} \quad \text{at cathode}$$

شكل (5)

ففـي الخليـة الفلتائيـة هـذه التفاعلات التي تحدث عند أقطـاب مختلفـة ولهـذا يحـدث عمليـة انتقـال الإلكترون خـلال الـدائرة الخارجيـة مفـضلا عـن المـرور مبـاشرة بـين الأقطـاب (أي بـين معـدن الزنـك وأيون النحاس) شكل (5) يبين شكلاً تخطيطياً لخلية مصممة لعمـل مثـل هـذا التفاعـل لإنتاج تيار كهربي حيث يمثل قطب النحاس كاثود أو الباحث عـن الكـاتيون والتفاعـل عنده يتم كالتالي:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$$

ويترسب النحاس كما هو ملاحظ على شكل القطب والأنود هو قطب الزنك والذي يتحلل ويهاجر إلى المحلول مُصدِّرا أيون الزنك في المحلول والتفاعل عنده يتم عـلى هـذه الصورة.

$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

وهذا النوع من الخلايا يعرف بخليـة دانيـال Daniell cell فعنـدما يتـصل القطـب الزنك وقطب النحاس بواسطة سلك فإن الإلكترونات تتدفق من قطب الزنك إلى قطب

النحاس، وفي هجرة القطب للزنـك يتأكسد الزنـك ليعطـي أيونـات الزنـك (Zn^{2+}) – الأنود، والإلكترونات الناتجة من الأكسدة تخرج تاركة الخليـة مـن هـذا القطـب، أي أن الإلكترونات تأخذ مـساراً خارجيـاً عـبر الـسلك الخـارجي إلى قطـب النحـاس، الـذي يستخدم فيها بعد لاختزال أيونات النحاس (Cu^{2+}) إلى معدن النحاس، والـذي يترسـب على سطح القطب من الخارج والذي يعرف بالكاثود، بمعنى أن الإلكترون يدخل الخلية ليحدث اختزالاً وبالتالي. فـإن القطـب النـاتج للإلكـترون يعـرف بـالأنود أو بالقطـب السالـب، وعندما ترحل الإلكترونات من القطب السالب إلى القطب الموجب من خـلال الدائرة الخارجية يعرف بالكاثود، أو بالقطب الموجب والـذي عليـه فقـد تلـك الـشحنة السالبة.

وهذا يقـود إلى معلومـة هـي أن القطـب المولـد للإلكـترون يعـرف بـالأنود وهـذه الإلكترونات تذهب إلى الشحنة المخالفة لها في الإشارة والـذي يعنـي القطـب الموجـب، ومن أول وهلة، تدهش تلك الأينونات الحاملة للشحنة السالبة، سوف ترحل تجاه الأنود وهو القطب السالب والعكس الكاتيونات والتي تحمل شحنة موجبة تتجه ناحية الكاثود والحامل للشحنة الموجبة ليقابل الإلكترونات الخارجية لتعادل معها .

وللإجابة على هذه المشكلة؛ عنـد الأنـود أيونـات الزنـك مـن الواضـح أنهـا تنـتج إلكترونات تاركة إياها في داخل المعدن (الزنـك – القطـب) وفي الوقـت نفـسه التعـادل الكهربي يظل ثابتاً للمحلول، داخل المحلول المحيط بالقطب يجب وجود شحنات سـالبة بناءً على وجود الأنيونات مثل ما هو وجـود شـحنات موجبـة مـن الكاتيونـات، وعليـه SO_4^{--}تتحرك ناحية الأنود لتعادل تأثير أيونات الزنك الناتجة، في الوقـت نفـسه أيونـات النود لتعادل تأثير أيونات الزنك الناتجة، في الوقت نفـسه أيونـات الأنـود لتعـادل تـأثير أيونات الزنك الناتجة، في الوقت نفسه أيونات الزنك تأخذ مكاناً بعيداً من الأنـود ناحيـة الأثود، وعند الكاثود الإلكترونات تـستخدم في تعـادل أو في اختـزال أيونـات النحـاس وعليه معظم الأيونات الموجبة (Cu^{2+}) تتحرك ناحية وحول القطـب الأيونـات الموجبـة الكاثود، ولو لم يحدث هـذا فيكـون هنـاك فـيض مـن أنيونـات الكبريتـات SO_4^{--}حـول الكاثود، وأما المانع المسامي الموجود داخل الخلية لعملية الخلـط بـين المحلـولين، وعـدم وجوده فسوف يحدث اختلالاً في الخلية وليحدث عملية فقد الـشحنات داخـل المحلـول ولا تذهب الإلكترونات خارج الخلية ولا يحدث تياراً خارج الخلية.

في الخلية السابقة (5) – دانيال محلول لمول واحد من كبريتات الزنك ومول واحد من كبريتات النحاس، وتكون الخلية بالوصف التالي:

$$Zn_{(s)} / \underset{(aq)}{ZnSO_4} \parallel \underset{(aq)}{CuSO_4} / Cu_{(s)}$$

ومن المعلوم مبدئيا أن ما يكتب أول اليسار هو الأنود ثم توضع المحاليل في المنتصف إلى أن تصل إلى الكاثود وهو أقصى اليمين.

والتيار الكهربي الناتج بواسطة هذه الخلية الفلتائية عبارة عن ناتج قوة دافعة كهربية (emf) للخلية والذي يقاس بالفولت وكلما زادت القوة الدافعة ، مالت الخلية للتفاعل، والقوة الدافعة تعتمد على التركيز للمواد ودرجة الحرارة أيضاً، القوة الدافعة الكهربية القياسية (emf) تتعلق بالقوة الدافعة للخلية، من حيث إن كل المواد المتفاعلة والناتجة في الحالة القياسية وهذه القيمة القياسية (emf) دائما ما تقاس عند 25°C والحالة القياسية وتكون نقية، وبالنسبة للغازات أو المواد في المحاليل تكون في حالة مثالية ونشاطيتها مساوية للوحدة، وأي تغير أو انحراف عند المثالية ويكون ناتج عن تفاعل الجزيئات فيما بينها أو التجاذب الأيوني ، والخلية القياسية التي تحتوي على أيونات لمول واحد من التركيز والغاز عند واحد ضغط جو.

والقوة الدافعة الكهربية (emf) عبارة عن مقياس موثوق به لقياس ميل لحدوث تفاعل الخلية، وأكبر قيمة ممكنة تؤخذ من الفولت لهذه الخلية عند هذه الاعتبارات.

وعندما تكون (emf) أكبر من مقياس الجهد؛ فإن الإلكترونات سوف تنساب في الاتجاه الطبيعي لفقد شحنة الخلية على الدوام لهذا النوع، وعلى الجانب الآخر لو أن (emf) لمقياس منبع جهد التيار أكثر من هذه الخلية، فإن الإلكترونات سوف تتناسب عكسيا، وتفاعل الخلية يصبح عكسيا لو كان كل منهما في حالة اتزان، سيحدث عدم انسياب إلكترونات هذا الفولت يكون عكسيا لقوة الدفع الكهربية للخلية والقوة الدافعة الكهربية لخلية دانيال القياسية هي 1.10 Volt .

ويطبق قانون فاراداي لتفاعل الخلية الفلتائية وأيضًا الإليكترولتية. ولكن أحد الأمور يجب ملاحظتها؛ تتولد الكهرباء بواسطة الأكسدة والاختزال المستمرة لنصف

الخلية عند كل من الأنود والكاثود على التوالي، وذلك بواسطة أكسدة مول واحد من الزنك عند الأنود مع اختزال مول واحد من أيون النحاس (II) عند الكاثود في الوقت نفسه. ويكون التفاعل الجزئي هو:

At anode	Zn	$\rightarrow$	Zn (II) + $2e^-$	
	$2e^-$ + Cu(II)	$\rightarrow$	Cu	at cathode

فعند قراءتنا لأنصاف تفاعلات الخلية نلاحظ مرور عدد أفوجادور للإلكترونات مرتين أو نتاج F 2 من الكهرباء.

كمية الطاقة الكهربية بالجول الناتجة عن الخلية ما هي إلا ناتج لكمية الكهرباء الداخلة بالكولوم، والقوة الدافعة الكهربية (emf) للخلية بالفولت.

2 (96.500 f) (1.10 V) = 212.000 j = 212 kj
One volt – coulomb = Joule

وأقصى شغل مبذول يمكن الحصول عليه من التفاعل الكيميائي عند ثابت الحرارة والضغط يكون مقياساً للنقص في الطاقة الحرة لجيبس للنظام، وبالنسبة لخلية دانيال القياسية تكون ΔG^o هي 212kJ – .

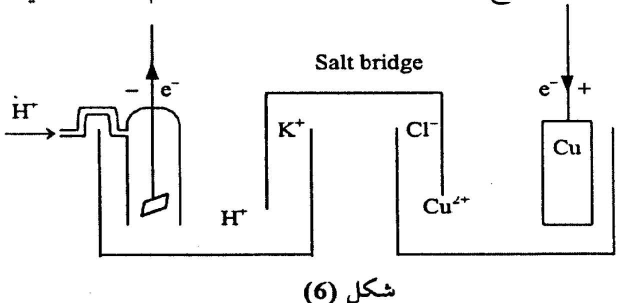
$$\Delta G = - n F E$$

حيث n – عدد المولات للإلكترونات المنتقلة في التفاعل F – قيمة فاراداي ، E – قوة الدافعة الكهربية (emf). فلو اعتبرنا F مساوية [96.500C] ، ΔG تؤخذ بالجول والتغير في الطاقة الحرة المشتقة من القوة الدافعة الكهربية القياسية E^o تعطي هذا الرمز ΔG^o .

جهد القطب Electrode Potential

كما نوقش سابقًا في تفاعل الخلية ما هو إلا مجموع لتفاعل أنصاف للخلية، والقوة الدافعة الكهربية ربما يعتقد أنها مجموع لأنصاف جهد الخلية، وعلى أي حال، من الممكن تعيين القيمة المطلقة لجهد نصف الخلية، حيث يفترض مبدئيا التدريج النسبي (المرجعي) وذلك بأخذ قيمة صفر لجهد نصف الخلية القياسية والتعبير للنصف الثاني من الخلية بناءً على القطب المرجعي، والقطب المرجعي (القياسي) المستخدم هو القطب الهيدروجين القياسي والذي يتكون من غاز الهيدروجين، عند ضغط جو واحد مدمص على قطب بلاتين (مغلف ببودرة من البلاتين حتى تزيد من مساحة سطح البلاتين) مغموس في

محلول حمضي يحتوي على (H^+) – مائي ونشاطية مساوية للوحدة والخلية القياسية للأيدروجين تتخذ قطعة من البلاتين ١ سم × ١ سم مربع (1 cm × 1 cm) كما هو مبين بالخلية، ويعتبر القطب الثاني النحاس الكاثود مغموراً في كبريتات النحاس والخليتان منفصلتان عن بعضهما في المحلول، وتوجد قنطرة ملحية تتكون من ملح مركز/ محلول ودائما ما يتخذ ملح كلوريد البوتسيوم في مثل هذه الأنواع من القنطرة الملحية ثم توضع قطعة من القطن على فوهة الأنبوبة من الطرفين والتي عليها توصيل التيار الكهربي بين أنصاف الخلية وأيضا تمنع عملية الخلط بين المحلولين، وترسم الخلية كما يلي:



شكل (6)

(metal) Pt / H_2 | H^+ (HCl 1M) ‖ Cu SO_4 | Cu (metal)

وتعتبر القوة الدافعة الكهربية مجموع أنصاف جهد الخلية للأكسدة لتفاعل الخلية E^o_{ox} . والتفاعل الثاني للخلية وهو الاختزال E^o_{red} للخلية السابقة كما يلي:

at anode $H_2 \rightarrow 2H^+\ 2e^-$ oxidation $E^o_{ox} = 0.00$ v

at cathode $2e^- + Cu^{++} \rightarrow Cu$ reduction $E^o_{red} = 0.34$ v

وتعتبر القيمة بجهد الأيدروجين صفراً، وهي القياسية له وبالنسبة لجهد الداخل في الخلية ما هو إلا عبارة عن قطب النحاس Cu^{2+}/Cu والقيمة (0.34 V) . وتعتبر القيمة القياسية لقطب النحاس، وعندما يُتخذ معدناً آخر وليكن الزنك بدلا من النحاس Zn^{++}/Zn ، ففي هذه الحالة يعتبر الأخير هو الأنود، والأيدروجين هو الكاثود. والقيمة الكلية للخلية (0.76 v) . ويكون التفاعل كما يلي:

at anode $Zn \rightarrow Zn^{++}\ 2e^-$ oxidation $E^o = 0.67$ v

at cathode $2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2$ reduction $E^o = 0.00$ v

والقيمة (0.76 v) تعرف بجهد التأكسد لنصف الخلية ولو أخذنا جهد القطب لحالة اختزالية Zn^{++}/Zn فلنا أن نغير القيمة الجهدية بإشارة بالسالب فقط.

$$\text{At cathode } Zn^{++} + 2e \rightarrow Zn \; ; \; E^{o} = -0.76 \text{ V}$$

ولذلك فمن الضروري استخدام خلية قياسية لإيجاد جهد الخلية القياسي كمثال: إيجاد الجهد القياسي لقطب النيكل، فيمكن استخدام قطباً قياسياً آخر لقياس الجهد القياس له.

$$\text{(metal) } Ni / Ni^{++} \parallel Cu^{++} / Cu \text{ (metal)}$$

والقوة الدافعة الكهربية لهذه الخلية (0.59 v) وكما هو واضح أن النيكل هو الأنود كما هو متفق عند كتابة الخلية.

$$Ni + Cu^{++} \rightarrow Ni^{++} + Cu \; ; \; E^{o} = 0.59 \text{ v}$$

وإذا علم أن جهد النحاس القياسي هو 0.34 v فيكون جهد النيكل Ni/Ni^{++} كما يلي:

at anode $Ni \rightarrow Ni^{++}\ 2e^{-}$ (oxidation) $E^{o} = 0.25$ v

at cathode $Ni^{++} + 2e^{-} \rightarrow Cu$ (reduction) $E^{o} = -0.25$ v

جهود الأقطاب القياسية المدونة في هذا الجدول، والجدول ينظم مع معظم جهود الأقطاب الموجبة (الميل لعملية الاختزال) آخر الجدول (الأقطاب الباحثة عن الكاتيون – الكاثود). وما هو مدون أعلى الميل لعملية الأكسدة (الأنود) ولو أخذنا هذا المثال: لتركيبة الخلية من الأقطاب Ni/Ni^{++} و Ag^{+}/Ag.

جدول (١) جهود الأقطاب القياسية عند 25 ° C .

Half reaction			E° = volt
$Li^{+} + e^{-}$	$\longrightarrow$	Li	– 3.045
$K^{+} + e^{-}$	$\longrightarrow$	K	– 2.925
$Ba^{++} + 2e^{-}$	$\longrightarrow$	Ba	– 2.906
$Ca^{++} + 2e^{-}$	$\longrightarrow$	Ca	– 2.866
$Na^{+} + e^{-}$	$\longrightarrow$	Na	– 2.714
$Mg^{++} + 2e^{-}$	$\longrightarrow$	Mg	– 2.363
$Al^{+3} + 3e^{-}$	$\longrightarrow$	Al	– 1.662
$Zn^{++} + 2e^{-}$	$\longrightarrow$	Zn	– 0.7628
$Fe^{++} + 2e^{-}$	$\longrightarrow$	Fe	– 0.4402
$2H^{+} + 2e^{-}$	$\longrightarrow$	H_2	0.000
$Cu^{2+} + 2e^{-}$	$\longrightarrow$	Cu	+ 0.337
$Cu^{+} + e^{-}$	$\longrightarrow$	Cu	+ 0.521
$Fe^{++} + e^{-}$	$\longrightarrow$	Fe	+ 0.771
$Ag^{+} + e^{-}$	$\longrightarrow$	Ag	+ 0.7991
$Cl_2 + 2e^{-}$	$\longrightarrow$	$2Cl^{+}$	+ 1.3591
$F_2 + 2e^{-}$	$\longrightarrow$	$2F^{-}$	+ 2.870

وبالتالي يمكن أخذ القيم من الجدول

$Ni^{++} + 2e^- \rightarrow Ni \qquad E^o = -0.250\ v$

$Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag \qquad E^o = +0.799\ v$

وكما يتبع في تركيب الخلية ما فوق الأيدروجين يعتبر أنود (أكسدة) وما تحته يعتبر كاثود (اختزال) في اليمين.

at anode $Ni \rightarrow Ni^{++}\ 2e^-$ (oxid) $E^o = +0.250\ v$

at cathode $Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag$ (red) $E^o = -0.799\ v$

وتكون القوة الدافعة الكهربية للخلية الكلية بعد كتابة تفاعل الخلية كما يلي:

$$Ni + 2Ag^+ \rightarrow Ni^{++} + 2Ag$$

$$E_{cell} = 0.250 - (-0.799) = 1.049\ v$$

ملاحظة مهمة: كان من المفروض ضرب عملية الاختزال للفضة في (2) قبل عملية الإضافة، ولهذا فإن الإلكترون يفقد ويكتسب في داخل نصف الخلية ولهذا تستبعد.

الجهد القطبي أيضًا يستخدم لتقييم تفاعلات الأكسدة – الاختزال التي تحدث خلال الخلايا الكهروكيميائية (electrochemical celss) ، وعلى العامل المؤكسد وهو المادة التي تحضر حول الأكسدة وفي التفاعل يحدث لها اختزال، والعامل المؤكسد القوي هو الذي يملك جهداً اختزاليًّا عالٍ موجب E_{red} ، والعامل المؤكسد القوي يقع في أدنى الجدول كما هو ملاحظ (F_2) له emf = 2.87 v وأما بالنسبة للعامل المختزل هو الذي يحضر حول الاختزال وفي الوقت نفسه هو الذي يحدث له الأكسدة، وأقوى عامل مختزل هو (Li) -v 3.045 ، وأفضل العوامل المختزلة ما يقع في أعلى الجدول للعناصر النشطة حتى الصوديوم وأيضًا المغنسيوم.

مثال (٦): مستخدما جهود الأقطاب لإيجاد ما هو التفاعل الآتي التلقائي بفرض أن كل المواد الموجودة نشاطيتها الوحدة

a- $Cl_{2(g)} + 2I^-_{(aq)} \rightarrow 2\ Cl^-_{(aq)} + I_{2(g)}$

b- $2Ag_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow 2\ Ag^+_{(aq)} + H_{2(g)}$

الحل

في التفاعل الأول (Cl_2) يختزل إلى Cl^- (يتخذ Ered لنصف هذه الخلية)، وكذلك ($2I^-$) يؤكسد إلى I_2 ويكون له $E_{o\alpha}$ لنصف الخلية

$$2e^- + Cl_{2(g)} \rightarrow 2Cl^- \quad ; E_{red} = +1.360v$$
$$2I^- aq \rightarrow I_{2(g)} + 2e^- \quad ; E^o_{ox} = -0.536v$$

$$Cl_{2(g)} + 2I^- \rightarrow I_{2(g)} + 2Cl^- \quad ; E \rightarrow = 0.824v$$

وبالتالي يلاحظ أن قيمة emf موجبة مما يدل على أن التفاعل تلقائي وفي التفاعل (b) يكون التفاعل كما يلي:

$$2 Ag_{(s)} \rightarrow 2Ag^+ aq + 2e^- \quad ; E^o_{ox} = -0.799 v$$
$$2H^+ aq + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2e^- \quad ; E_{red} = +0.000v$$

$$2Ag_{(s)} + 2H^+(aq) \rightarrow 2Ag^+_{(s)} + H_2(g) \; ; \quad E = -0.799v$$

والملاحظ أن التفاعل في مثل هذه الخلية ليس تلقائيا، ولكن يحدث العكس ففي الخلايا يكون التفاعل عكسي في هذه الخلية بين كل Ag^+ والأيدروجين) وبالتالي الخلية تلقائية أيضًا. (+0.799v) .

وعند استخدامنا لجدول جهد القطب للتنويه عن التفاعل الكيميائي يجب أن نتوخى الحذر؛ لأن التغير للجهد (E) مع تغير التركيز، كما يوجد عدة مؤكدات لا تحفز التفاعلات التي تحدث بواسطة التغير في التركيز، إضافة لذلك بعض النظريات تفضل إجراء التفاعلات عند معدل منخفض (بطيئة) التي ليس لها عواقب عملية، وأفضل الاستخدام للجدول أيضًا المطالبة بأن كل أنصاف التفاعل الوثيقة الصلة بالمعادن قبل أي عمل. وعلى هذا الأساس للتفاعل النصفي الآتي:

$$3e^- + Fe^{+3} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \quad ; \quad E_{red} = -0.036 \text{ v}$$
$$2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_{2(g)} \quad ; \quad E_{red} = \pm 0.000 \text{ v}$$

فمن الملاحظ أن التفاعل التام لهذه الخلية هو بين الحديديك Fe^{+3} والأيدروجين H^+ فإن (emf) الكلية هي (+ 0.036 v) ، حالة الأكسدة للحديدوز (Fe+2) ما هي إلا حالة تقع بين معدن الحديد (Fe) وحالة الأكسدة للحديديك (III) ، وفي أي لحظة ذرة الحديد تفتقد إلكترونين لتصبح Fe^{++} أيوناً، علاوة على ذلك يحدث العكس في الأكسدة بمعنى اختزال ربما يحدث كما هو متبع من المعادلة الآتية:

$$e^- + Fe^{+3} \rightarrow Fe^{++} \quad ; \quad E_{red} = 0.771 \text{ v}$$

إذاً التفاعل ينتج Fe^{+2} فقط، هذه الحقيقة يمكن الإشارة إليها بواسطة الفحص لنصف هذه الخلية.

$$2e^{-} + Fe^{+3} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad E_{red} = -0.440\ v$$

ولإنتاج أيون الحديدوز (Fe^{++}) من التفاعل السابق أي من معدن الحديد وأيون الأيدروجين (H^{+}) هو الأكثر عن إنتاج أيون الحديديك (+0.0366v) ، ويمكن تلخيص جهد الأقطاب للحديد وأيوناته المشتقة كما يلي:

$$Fe\,(III) \xrightarrow{+0.771\ v} Fe\,(II) \xrightarrow{+0.44\ v} Fe\,(metal)$$
$$Fe\,(III) \rightarrow Fe\,(metal): \ -0.036\ v$$

وهذه العملية تشير وتبرهن في الحال، لو أننا تذكرنا أن الأكسدة هي عكس للعلاقة المطابقة لجهد الأقطاب، وبالنسبة لجهد قطب النحاس يمكن تناوله على هذه الصورة:

$$Cu\,(III) \xrightarrow{+0.153\ v} Cu\,(I) \xrightarrow{+0.521\ v} Cu\,(metal)$$
$$Cu\,(III) \rightarrow Cu\,(metal): \ -0.036\ v$$

ونلاحظ من هذا السياق أن Cu(I) ليس ثابتًا. وبالنسبة له مع المادة (Cu(I)) غير متناسب مع كل من معدن النحاس وحتى Cu(II) .

$$2\,Cu(I)\,aq \rightarrow Cu_{(s)} + Cu(II)\,(aq)$$

وقيمة القوة الدافعة الكهربية لهذا التحويل هي (0.521 − 0.153 = 0.368 v) .

التغير في الطاقة الحرة والقوة الدافعة الكهربية:

القوة الدافعة الكهربية الانعكاسية للخلية مقياس للنقص في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية.

$$\Delta G^{o} = -\,n\,F\,E^{o}$$

وعليه يمكن استخدام الجهد للقطب لحساب ΔG^{o} .

مثال (٧): استخدم الجهد للقطب لحساب ΔG^{o} . لهذا التفاعل.

$$2Ag_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2\,AgCl_{(s)}$$

الحل

تفاعل الخلية للمعادلة السابقة كما يلي:

at anode $2Ag_{(s)}$	$\rightarrow$	$2Ag^{+} + e^{-}$ (oxd) ;	$E = -0.222v$
at cathode $2e^{-} + Cl_{2(g)}$	$\rightarrow$	Cl^{-} (red) ;	$E = +1.359v$
$2\,Ag_{(s)} + Cl_{2(g)}$	$\rightarrow$	$2Ag^{+} + 2Cl^{-}$;	$E = 1.137v$

ملاحظة ($n = 2$) حيث يلاحظ مرور (2) مول من الإلكترون.

$$\Delta G^o = - n\ F\ E^o$$
$$\Delta G^o = - 2 \times 96500 \times 1.137\ (C\times V) = 219.400j = - 219.4\ kj$$

ملاحظة: جول واحد = كولوم واحد × فولت

مثال (٨): احسب طاقة الإنتروبي القياسية للتفاعل السابق إذا علم أن حرارة التفاعل القياسية (الإنثالبي) هي (-254.0 kJ) عند 25^oC .

الحل

باستخدام العلاقة القياسية التي تربط بين طاقة الحرارة والإنثالبي والإنتروبي للدوال الثيرموديناميكية التالية.

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

وبالتعويض $- 219.4 = -254.0 - 298 \times \Delta S^o$

$$- 34.6\ kJ = 298\ \Delta S^o$$
$$\therefore\ \Delta S^o = - 116.10\ j$$

وهذا يعني أن التفاعل مرتب جيدًا بناءً على الإشارة السالبية (أقل عشوائية).

مثال (٩) – للتفاعل

$$3e^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe$$

احسب E^o_{red} لهذه الخلية النصفية من القيم المجدولة

الحل

$[E^o = 0.44\ v]\ 2e^- + Fe^{2+} \rightarrow Fe$; $\Delta G^o = -2 \times - 0.44\ F = 0.88F$

$[E^o = 0.771\ v]\ e^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$; $\Delta G^o = -1 \times + 0.771\ F = 0.771F$

ملاحظة أن E^o_{red} لخلية التفاعل النصفية الثالثة قد وجدت من قيم الطاقة الحرة $+0.109F$. لذا يلزم 3 إلكترونات قد اكتسبت وبالتالي $n = 3$.

$$\Delta G^o = - n\ F\ E^o$$
$$0.109\ F = - 3F\ E_{red}$$
$$E^o_{red} = \frac{0.109}{-3} = -0.036\ volt.$$

كما أن جهد الإلكترود قد يستخدم لإيجاد ثابت الاتزان باستخدام هذه العلاقة:

$$\Delta G^o = - 2.303\ RT \log K$$
$$- nFE^o = - 2.303\ RT \log K$$

$$-E^o = \frac{2.303\,RT}{nF}\log K$$

$$= \frac{2.303\times 8.314\times 298}{n\times 96.500}\log K$$

$$E = \frac{0.0591}{n}\log K$$

مثال (١٠): احسب ثابت الاتزان [K] للتفاعل التالي عند 25^oC .

$$Fe^{2+}(aq) + Ag^{+}(aq) \rightarrow Fe^{3+} aq + Ag_{(s)}$$

$$k = \frac{Fe(III)}{Fe(II)\times Ag(I)}$$

الحل

at anode	Fe(II)	$\rightarrow$	$Fe(III) + e^-$	;	$E^o = -0.771$ v
at cathode	$e^- + Ag^-(I)$	$\rightarrow$	$Ag_{(s)}$	;	$E^o = +0.799$v
				;	$E^o = 0.028$ v

$$0.028\,v = \frac{0.0591}{1}\log K$$

log k = 0.47377

k = 2.9769

ملاحظة نشاطية المادة الصلبة تؤول للوحدة.

Effect of concentration on cell potentials: **تأثير التركيز على جهد الخلايا**

من المعلوم أن الطاقة الحرة لجيبس لأي نظام عند حالة الاتـزان، يكـون اسـتخدامها لتقييم حالة الاتزان للتفاعلات الكيميائية، والطاقة الحرة ΔG هي التغير في الطاقـة الحـرة للتفاعلات الكيميائية، وتكون في حالة قياسية عندما تكون K is 8.314 j/k.mol ودرجة الحرارة المطلقة، وعلى العموم توجد علاقة تربط كلاً من الطاقة الحرة لجيبس (G) والطاقة الحرة القياسية لجيبس هي:

$$G = G^o + RT \ln K$$

$$G = G^o + RT \ln K$$

وعند حالة الاتزان G تؤول للصفر وبالتالي:

$$G = G^o + RT \ln K$$

ولكن بالنسبة للشغل هنا نحن نفترض أن نشاطية المادة في المحلول بالتركيز المولاري ونشاطية الغاز مساوية للضغط الجزئي للغاز في الجو.

إذاً Since $\Delta G = -nFE$, $\Delta G^o = -nFE^o$

وبالتعويض في المعادلة الثانية

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln K$$
$$-nFE = -nFE^o + RT \ln K$$
$$E = E^o - RT \ln K / nF$$
$$= E^o - 0.0591 \ln K$$

على اعتبار n = 1 وإذا كانت n = 2 فإن الثابت يؤول 0.02955 وهذه المعادلة تعرف بمعادلة نرنست 1889 (walther Nernst) ، وعندما تؤول نشاطية كل المواد للوحدة عند حالة قياسية إذا (log K = 0) , $E = E^o$ ، وبالتالي يمكن حساب emf من الخلية التركيبية من أقطاب ليست قياسية أو حساب جهد القطب من تفاعل الخلية النصفي وذلك باعتبار أن كل الأجسام ليست موجودة عند الوحدة.

مثال (١١): احسب جهد القطب لقطب Zn^{2+}/Zn، مع العلم بأن تركيز أيونات الزنك 0.1M .

الحل

من التفاعل $2e^- + Zn\ (II) \rightarrow Zn_{(s)}$

ومن المعادلة $E = E^o - \frac{0.0591}{2} \log \frac{Zn(s) = 1}{Zn^{++}}$

ومن الجدول (emf) نجد قيمة جهد القطب النصفي لقطب $Zn^{++}/Zn^{=}$ - 0.76 v

وبالتعويض.

$$E = -0.76 - 0.02995 \times \log \frac{1}{0.1}$$
$$= -0.76 - 0.02955 = -0.78955 \text{ v}$$

مثال (١٢): إذا علم أن الخلية الآتية تم تركيبها كما يلي:

Ni / Ni (II) 0.01 M ‖ 0.2 M | Cl_2 (1 atm| Pt.

فما هو جهد هذه الخلية؟

الحل

التفاعل النصفي للخلية هو

at anode	Ni	$\rightarrow$	$Ni(II) + 2e^-$	(oxd) ;	$E^o = +0.25v$
at cathode	$2e^- + Cl_2$	$\rightarrow$	2 Cl (I)	(red) ;	$E^o = 1.36$ v
	$Ni + Cl_2$	$\rightarrow$	Ni(II) + 2Cl (I)	للتفاعل الكلي	$E^o = 1.61v$

كما هو ملاحظ أن n = 2 وبالتعويض في المعادلة

$$E = E^o - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(0.2)^2(0.01)}{Cl_2(1) \times Ni(s)(1)}$$
$$E = 1.61 - 0.0296 \times \log 0.0004$$
$$E = 1.61 + 0.1005 = 1.7105$$

مثال (١٣): احسب (emf) لهذه الخلية:

Zn / Sn (II) (0.01 M) ‖ Pb(II) (0.001 M) / Pb.

الحل

من الجدول لإيجاد (E^o) القياسية لنصفي الخلية وهما:

At anode Sn(s) → Sn(II) + 2e$^-$; $E^o_{red} = 0.136$ v

At cathode 2e$^-$ + Pb (II) = Pb(s) ; $E^o_{red} = 0.126$ v

والتفاعل الكلي للخلية

Sn + Pb(III) → Sn(II) + Pb ; E = 0.010 v

$$E = E^o - \frac{0.0592}{2} \log \frac{Sn(II)}{Pb(II)}$$
$$= 0.101 - 0.0296 \log \frac{1.0}{0.001}$$
$$E = -(0.0296 \times 3) = -0.0788 \text{ v}$$

هذه النتيجة تدل على أن هذه الخلية ليست مهيأة للعمل ولا تأخذ هذا السلوك على هذا الشكل، بمعنى أن التفاعل سيكون انعكاسياً، ولربما يكون العمل بها على هذا الشكل.

Pb | Pb(II) (0.001 M) ‖ Sn(II) (1.0 M) / Sn.

أو يمكن تغيير التركيز بمعنى أن يكون تركيز القصدير هو الأقل والرصاص أعلى تركيزًا.

مثال (١٤): احسب تركيز أيون الأيدروجين (H^+) من الخلية : إذا كان Mg(II)=1.0M وضغط الأيدروجين واحد ضغط جو، إذا كان (emf) للخلية الكلية هو 2.099v الآتية:

$Mg_{(s)} + 2H^+(I)$ → $Mg(II) + H_{2(g)}$; $E^o = 2.363$ v

الحل

بالتعويض في المعادلة

$$E = E^o - \frac{0.0592}{n}\log\frac{Mg(II)(PH_2)}{(H^+)^2 \times Mg_{(s)}}$$

$$+2.099 = 2.363 - 0.0296 \log \frac{1\times1}{(H^+)^2}$$

$$= 2.363 - 0.0296 \log (H^+)$$

$$2.099 - 2.363 = -0.029 \times -2 \log H^+$$

$$\frac{2.264}{0.0596} = \log H^+ \quad ; \quad \log H^+ = -4.43$$

$$\therefore H^+ = 3.715 \times 10^{-5} M.$$

خلايا التركيز **Concentration cells**

من المعلوم أن الجهد القطبي يعتمد على تركيز الأيونات في القطب، ويمكن أن نصمم دائرة ذات أقطاب متشابهة لنفس النوع ولكن أنصاف الخلية تحتوي على تركيزات مختلفة كما يلي في هذه الخلية:

$$Cu \parallel Cu(II)\ (0.001\ M) \parallel Cu(II)\ (1.0\ M) / Cu$$

والتفاعل عند الكاثود،

$$2e^- + Cu(II) \rightarrow Cu(s) \quad ; \quad E^o = 0.34\ v$$

وعلى أساس قاعدة ليشاتيلية يمكن لنا أن نتبين أن زيادة تركيز أيون Cu(II) يدفع التفاعل إلى الناحية اليمين وينشأ جهد الاختزال، بينما النقص في تركيز أيون Cu(II) سوف يدفع التفاعل إلى اليسار وينشأ جهد التأكسد (أو يخفض جهد الاختزال). ولو أخذنا ثاني تركيز الخلية فسيكون القطب اليسار التركيز هو الأقل والعكس القطب اليمين التركيز أعلى، وهذا يعني أن القطب اليسار سيكون له ميل للأكسدة والآخر له ميل للاختزال.

an anode $Cu(s) \rightarrow Cu(II) + 2e^-$; oxidation

at cathode $Cu(II) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$; reduction

$$Cu_{(s)} + Cu(II)(0.1M) \rightarrow Cu(II)\ (0.01M) + Cu_{(s)}$$

وتكون (E^o) لهذه الخلية مساوية للصفر حيث إن القطبين في الخلية واحد لأنصاف الخلية . إذاً:

$$E = 0.0 - \frac{0.0592}{2}\log\left(\frac{0.01}{0.1}\right)$$

$$= -0.0296 \times (-1) = +0.0296\ v$$

من الواضح أن قيمة (emf) المحسوبة للخلية من جهد الأقطاب هي أقصى قيمة تنتج من الخلية، وهذا يعني من إيجاد قيم جهد الأقطاب معرفة ماذا كانت الأقطاب تحدث تحليلاً أم لا.

فلنعتبر تحليل كلوريد النحاس المائي، نلاحظ وجود تفاعلين ممكنين عند الكاثود وهما:

$$(red)\quad 2e^- + Cu(II)qa \rightarrow Cu(s)\quad ; E^o = 0.34v$$

$$(red)\quad 2e^- + 2H_2O \rightarrow H_2(g) + 2OH^-aq\quad ; E^o = -0.414v$$

جهد القطب لاختزال الماء يجب أن يكيف بواسطة استخدام معادلة نرنست وذلك في تعادل المحلول المائي $\{OH^-\} = 10^{-7}M$ ، وليس (1.0M) ، وبوضوح عملية اختزال أيون النحاس يكون أسهل من عملية اختزال الماء، وبالتالي تتم عملية اختزال أيون النحاس عند الكاثود.

وأيضًا يمكن اعتبار تفاعلين عند الأنود وهما:

$$Oxidation\quad 2\,cl^-aq \rightarrow Cl_2 + 2e^-\quad ; E^o = -1.36v$$

$$Oxidation\quad 2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^-aq + 4e^-\quad ; E^o = -0.82v$$

جهد القطب لأكسدة الماء يجب أن يكيف بواسطة استخدام معادلة نرنست وذلك لتعادل المحلول المائي $\{OH^-\} = 10^{-7}M$ ، وليس (1.0M) ، من هذه القيمة لنا أن نلاحظ أن أكسدة الماء يمكن أن تحدث، ولكن في الحقيقة أن أكسدة أيون الكلور لنصف الخلية هو الملاحظ.

وكمية الجهد المتطلبة لعملية التحليل يجب أن تكون أعلى من القيمة المحسوبة من جهد الأقطاب والتي تعرف بأقصى جهد، وأقل جهد متطلب للتحليل هي لعملية تحليل كلوريد النحاس من القيم السابقة في الأكسدة والاختزال.

$$E^o = E^o_{red} + E^o_{oxd} = 0.34 - 1.36 = -1.02v$$

وهذا يعني أن هذه القيمة المطلوبة وأعلى قيمة للجهد عن هذه والتي تستخدم بعناية أقصى جهد وكذلك أيضًا تعارض المقاومة الداخلية للخلية، كما يتغير ناتج التحليل مع التركيز للأيونات في المحلول، وعليه فإن (emf) تعتمد على التركيز، وكمثال عند تحليل محلول مخفف من الكلورايد ينتج غاز الأكسجين عند الأنود بدلا من الكلور، أضف إلى

ذلك، بعد تفاعل القطب الأولي وحدوثه من حيث انتقال الإلكترون، يمكن تكوين هذه المركبات: أكاسيد الكلور مثل (ClO^-) , (ClO_3^-) وذلك بتفاعل غاز الكلور (Cl_2) مع أيونات الهيدروكسيل (OH^-) .

بعض الخلايا التجارية (الفلتائية) الجلفانية Some commercial voltage cells

بعض الخلايا التجارية المهمة – الخلية الجافة – والتي تتكون من معدن الزنك كصندوق والذي يستخدم كقطب أنود يملأ مادة عجينية مبللة من كلوريد الأمونيوم وكلوريد الزنك ويحتوي على قطب جرافيت (كاثود) مغطى بثاني أكسيد المنجنيز. والتفاعل القطبي يعتبر مركز (معقد)، ويمكن تمثيل التفاعل بالمعادلات الآتية:

at anode Zn $\rightarrow$ Zn(II) + $2e^-$

at cathode $2e^- + 2MnO_2 + 2NH_4^+ \rightarrow Mn_3O_3O + 2NH_3$

وقيمة الجهد لهذه الخلية تتراوح ما بين (1.5 v $\leftarrow$ 1.3) . وأحدث الخلايا الجافة الصغيرة التي وجدت لاستخدامها لإحداث كهرباء (مثل سماعات الأذن)؛ حيث يكون الزنك كوعاء – أنود ، قطب كربون – كاثود والعجينة المستخدمة الوسطية هي أكسيد الزئبق مخلوط مع هيدروكسيد البوتاسيوم مبطنة بورقة مسامية لحفظ أكسيد الزئبق من قطب الزنك، وهذ الخلية تنتج جهداً قطبياً قدره 1.35 v . والتفاعلات النصفية كما يلي:

Anode $Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e^-$

Cathode $2e^- + HgO + H_2O \rightarrow Hg + 2\,OH^-$

وخلية المستودع الرصاصية تتكون من الرصاص – أنود وألواح الرصاص تغلب بثاني أكسيد الرصاص – كاثود، والمحلول الوسط حمض الكبريتيك، ويكون التفاعل النصفي لهذه الخلية هو

Anode $Pb(s) + SO_4^{--} \rightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$

Cathode $2e^- + PbO_2(s) + SO_4^{--} + 4H^+ \rightarrow PbSO_4(s) + 2\,H_2O$

وهذه الخلية تتكون من عدة ألواح متراصة بجانب بعضها لوح من الرصاص وآخر من ثاني أكسيد الرصاص متصلة مع بعضها على التوالي. كل خلية واحدة تنتج جهداً قدره (2v) . وهذه السلسلة من البطارية تنتج (12 v). وهذه البطارية يمكن إعادة شحنها عدة مرات، كما أن حمض الكبريتيك يمكن أن يستهلك ويعاد تجديده مرة أخرى لإعطاء تيار وعملية تغيير البطارية تعتمد أساسًا على كثافة المحلول للبطارية.

كذلك يوجد نوعاً آخر من البطاريات وهي خلية التخزين نيكل – كادميوم وهذه البطارية أو الخلية تأخذ وقتاً أكثر من خلية التخزين الرصاصية، ولكن هذه البطارية مكلفة صناعيًا، والتفاعل النصفي لها كما يلي:

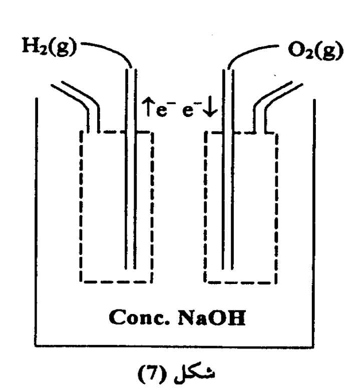
Anode $Cd(s) + 2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2(s) + 2e^-$

Cathode $2e^- + NiO(s) + 2H_2O \rightarrow Ni(OH)_2(s) + 2\,OH^-$

وجهد كل خلية من خلايا هذه البطارية تقريبًا (1.4 v) ، ويمكن إعادة شحن هذه البطارية عدة مرات.

خلايا الوقود Fuel cells

في توليد الطاقة الكهربية حرارة الوقود قد تستخدم لتحويل الماء إلى بخار (الوقود يمكن أن يكون فحماً أو زيتاً، أو غازاً طبيعياً) والبخار الصاعد قد يستخدم لإسراع المحرك (التربينة) والتي تلف أو تحرك المولد لإنتاج تيار كهربي، في كل خطوة من هذه الخطوات كما هو ملاحظ وجود فقد أو انخفاض في الحرارة ، وكما هو واضح من هذه النتيجة إنتاج كمية من الكهرباء تكافئ من (40% - 30%) من الوقود المستغل، الخلايا الكهربية المصممة لذلك هي لتحويل الطاقة من احتراق الوقود مثل الأيدروجين، ثاني أكسيد الكربون أو غاز الميثان إلى طاقة كهربية، وهي كما تعرف بخلايا الوقود، إذاً في النظرية 100% للطاقة الحرة المتحررة بواسطة الاحتراق يجب الحصول على (ΔG) – طاقة حرة من خلايا الوقود الفعالة. وهناك أبحاث مضنية لهذا التطور في خلايا الوقود تجرى بعناية، وإلى الآن وصلت هذه الأبحاث إلى الحصول على 60% أو 70% من حجم الوقود المستغل، خلايا الوقود الحالية والتي لها قوة مرتين من الكفاءة في استخدام حرارة الاحتراق لتوليد كهرباء بالوسائل الميكانيكية.



شكل (7)

وكما هو متبع في خلايا وقود الأيدروجين والأكسجين تخرج على هيئة فقاقيع خلال قطب مسامي من الكربون إلى محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم، عوامل مساعدة قد تدمج في الأقطاب.

$$C \,|\, H_{2(g)} \,|\, OH^- \,|\, O_{2(g)} \,|\, C$$

ويمكن تركيب هذه الخلية كما يلي: شكل (7) .

المادة الغازية قد تستهلك باستمرار والتي تزود باستمرار، ويكون التفاعل كالتالي:

Anode $2H_{2(g)} + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$

Cathode $4e^- + O_{2(g)} + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$

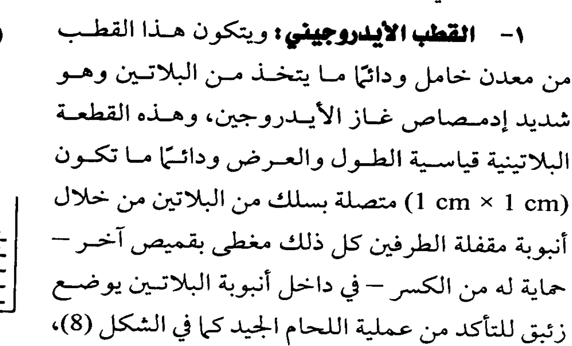
والتفاعل التام للخلية هو:

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(\ell)}$$

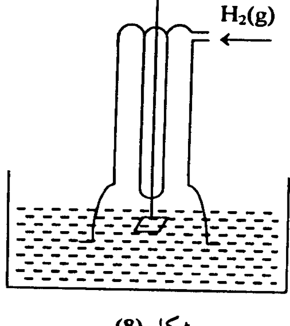
وتثبت الخلية عند درجة حرارة عالية، كما أن الماء عند تكوينه باستمرار يتبخر وخلية الأكسجين – أيدروجين قد تستخدم في تزويد كهرباء السفن الفضائية، ووجود هذه الخلايا مكلفة جدًا وليست تجارية في الوقت الحاضر، والمشكلة في هذا التصميم تشتمل أقطاب متطورة للعوامل المساعدة والتي تؤدي لتفاعل القطب لكي تحدث بسرعة، وهذا يعني تصميم خلية تعمل في وسط حراري معتدل، وتطوير لطريقة استخدام السائل الإتلافي مثل هيدروكسيد البوتاسيوم كوسط، وغازات تحت ضغط معين.

أنواع الأقطاب Type of electrodes

جميع أنواع الخلايا تتكون من قطبين، وكل قطب مرتبط بالوسط الموجود فيه والذي يسمى بنصف الخلية، ودائمًا ما تستخدم أقطاب ذات مواصفات قياسية والتي تعتبر مرجعاً لأقطاب أخرى، ومن قياسات جهد الأقطاب الكلية للخلية وبمعلومية جهد القطب القياسي يمكن إيجاد جهد القطب غير المعلوم، أوّل أنواع الأقطاب الغازية هو:



١- **القطب الأيدروجيني:** ويتكون هذا القطب من معدن خامل ودائمًا ما يتخذ من البلاتين وهو شديد إدمصاص غاز الأيدروجين، وهذه القطعة البلاتينية قياسية الطول والعرض ودائمًا ما تكون (1 cm × 1 cm) متصلة بسلك من البلاتين من خلال أنبوبة مقفلة الطرفين كل ذلك مغطى بقميص آخر – حماية له من الكسر – في داخل أنبوبة البلاتين يوضع زئبق للتأكد من عملية اللحام الجيد كما في الشكل (8)،



شكل (8)

ولكي يتم الادمصاص جيدًا بتغطية سطح البلاتين بطبقة من البلاتين الأسـود، وتقريبًـا يوضع البلاتين (صفيحة) في محلول من كلوريد البلاتين وبـالتمرير الكهـربي، ودائـمًا مـا يحضر غاز الأيدروجين من تفاعل حمض الكلوريد وحمض النتريك، وغـاز الأيـدروجين يضغط باستمرار في المحلول حتى يتم الادمصاص كاملاً على سطح البلاتـين ولا يـدخل معدن البلاتين في التفاعل (عامل مساعد) فقط $H_{2(g)} \rightarrow 2H^{+} + 2e^{-}$ ، وكـما هـو معلـوم بأن جهد هذا القطب مساويًا للصفر كما هو مبين مـن جـدول السلـسلة الكهروكيميائيـة لجهد الأقطاب، والتركيب النصفي له في الخلية كما يلي:

$$Pt|\ H_2(g)(1\,atm)\ |H^{+}(mol/\ell)$$

٢- قطب الكالوميل Calomel electrode

وهذا النوع من الأقطاب وهو الأكثر شيوعًا يتكون من أنبوبة زجاجية كما هـو مبـين في شكل (9) – محتوية على كمية من الزئبق مغطاة بعجينة من كلوريد الزئبقوز ثم يوضـع فوق محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم، متصل مع الدائرة بسلك من البلاتين مغموس حتى منطقـة الزئبـق، وجهـد هـذا القطـب حـوالي 0.2415 – فولـت، وجهـد القطـب الكالوميـل مـع الأيـدروجين كمرجـع ولقياس الأس الأيدروجيني لمحلول يتخـذ القطب الكالوميل والأيدروجين في المحلول ويعتبر قطب الأيدروجين الأنـود، وتقـاس القوة الدافعة الكهربية للخلية ككل، يحسب قيمـة القطـب القيـاس، ومنهـا يعـين غـير المعلـوم وباتخـاذ المعادلـة الآتيـة والمعامـل الحـراري لهـذه الخليـة 4.06×10^{-5} V/T وتركيب هذه الخلية كما يلي:

شكل (9)

$$E_{cell} = Ec + E_H$$

$$12.5\%\ Cd\ |\ Hg|\ 3CdSO_4\ 8H_2O|\ Sat.\ soln.\ CdSO_4|\ Hg_2SO_4|\ Hg$$

٣- قطب الفضة / كلوريد الفضة Silver/Silver Chloride electrode

وهذا النوع من الأقطاب من السهل صناعته وهو وضع سلك الفضة في محلول من كلوريد الأيدروجين نصف ساعة فيتكون على السطح طبقة من كلوريد الفضة وتركيب القطب في الخلية هو $Ag\ |AgCl\ |Cl^-(mol)$ ويكون التفاعل النصفي لهذه الخلية.

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(s)$$

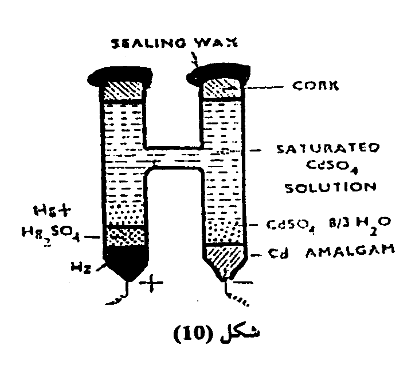
$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \quad \text{Springly}$$

$$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$$

وهذا التفاعل النصفي للخلية المتغير الرئيسي هو أيون الكلور في مقابل القطب Ag/Ag^+ .

٤- خلية ويستون Weston cell

تعد من الخلايا الأكثر شيوعًا في مجال الكيمياء الكهربية وهي خلية ثابتة ولا تتغير قيمة تغير الجهد لها، وقيمة (emf) تظل ثابتة لمدة طويلة، وحتى مع ارتفاع درجة الحرارة تقل بكمية صغيرة جدًا لا تذكر، وقيمة (emf) لهذه الخلية ثابتة وهي1.018 فولت عند 25°C وتتكون الخلية من أنبوبة زجاجية على شكل (H) أخذ الأطراف يعتبر قطباً مملغماً والآخر سلكاً بلاتينيا متصلاً أيضًا بالزئبق .



شكل (10)

والقطب السالب للخلية كما هو مبين من شكل (١٠) مملغم الكادميوم 12.5% كادميوم وكبريتات الكادميوم المشبعة بنسبة عالية – عجينة تقريباً والقطب الموجب سلك + زئبق، عجينة مكونة من زئبق + كبريتات الزئبق، وتضع وذلك بطحن الزئبق مع كبريتات الكادميوم المشبعة، ثم يعلق طرفي الخلية بسداد وزيادة في الاحتياط تغلف بالشمع.

٥- القطب الزجاجي Glass electrode

وهذا النوع من الأقطاب يستخدم في المعامل بكثرة إلا أنها حساسة جدًا وقابلة للكسر، ولذلك عند استخدامه يجب توخي الحذر وهذا النوع مصنع من الزجاج ينتهي بانتفاخ ذي جدار رقيق جدًا. والانتفاخ به سائل منظم، كما يوجد سلك من الفضة داخل هذه الأنبوبة متصل بهذا السائل وجدار القطب الرقيق يعمل كغشاء شبه منفذ بالنسبة لأيونات الأيدروجين وبعد الاستعمال تضع على هذا الغشاء جراباً من البلاستيك خوفًا عليه من الكسر بعد غسيل القطب جيدًا من السائل الذي عليه. وهذا القطب عند استعماله يتصل بجهاز لقياس الأس الأيدروجيني مباشرة لقراءته .



شكل (11)

ملحوظة: المحلول المنظم هو محلول ثابت تركيز الأيدروجين له، ويقاوم أي تغير في تركيز الأيدروجين، وهذا الجهاز يقيس الأس الأيدروجيني للمحلول وذلك بوضع القطب الزجاجي والقطب الكالوميل في المحلول ثم يوصلا بالجهاز للقراءة مباشرة، وفي الأجهزة الحديثة لا يوضع القطب الزجاجي والكالوميل معا في قطب واحدة وهذه الأجهزة تعطي قراءات لعدة دلائل، منها الأس الأيدروجين، الحرارة، التركيز، ثابت التفكك..... إلخ .

٦- خلية كلارك القياسية

هذه الخلية تعتبر من الخلايا القياسية والثابتة والمعامل الحراري لها تقريبًا 1.20×10^{-3}V/T

وهذه الخلية تركيبتها كالتالي:

10%Zn |Hg |$ZnSO_{4(s)}\bullet 7H_2O$ |$ZnSO_4\bullet$ Salt sol. |Hg |$Hg_2SO_{4(s)}$ |Hg

وعند توصيل هذه الخلية .... للتيار يحدث تياراً بناءً على عملية ذوبان الزنك في ملغم الزئبق (الأنود) ويتآكل، وعلى الجانب الآخر يحدث ترسيباً على القطب الآخر الكاثود. ممثل في التفاعل التالي:

anode	$Zn \rightarrow Zn(II) + 2e^-$
cathode	$2e^- + Hg_2SO_4 \rightarrow Hg + SO_4^{--}$
(الكلية)	$Zn + Hg_2SO_4 \rightarrow Hg + Zn^{++} + SO_4^{--}$

وجهد هذه الخلية تقريبًا (1.4324 volt) .

الخلايا الكهروكيميائية
Electrochemical Cells

من المعلوم أن الخلية تتكون من قطبين أحدهما أنود والثاني كاثود، ومن خلال ذلك التعريف يمكن تقسيم الخلايا الكهروكيميائية إلى قسمين وهما:

خلية كيميائية: chemical cell

خلية تركيز: Conc cell

خلية كيميائية: والتي يحدث فيها تفاعل كيميائي لتحدث قوة دافعة كهربائية.

وخلية التركيز: وفيها تكون القوة الدافعة الكهربائية (emf) ناتجة عن النقص في الطاقة الحرة للخلية (G) وهذا ناشئ عن ترسيب أو انتقال المادة مما يحدث اختلافاً في التركيز عند أسطح الأقطاب.

والخلية الكهروكيميائية تنقسم إلى قسمين بناءً على ما سبق شرحه:

١ – خلايا تركيز قطبية: وفيها تؤدي عملية التفاعل الكيميائي للخلية إلى نقص في تركيز أو تخفيف مادة القطب ذاته.

٢ – خلايا تركيز إليكتروليتية Electrolyte concentration cells

وهذا النوع من الخلايا التركيز أيضًا ينقسم إلى قسمين وهما:

أ- خلايا تركيز بدون انتقال: Concentration cells without transference or concentration cell without liquid junction وفيها تكون مكونات "الخلية المحلول الإليكتروليتي" لنصفي الخلية واحد.

ب- خلايا تركيز بالحمل أو بجهد اتصال Concentration cell with transference or with liquid junction . وفيها تكون مكونات الخلية «المحلول الإليكتروليتي» لنصفي الخلية مختلفة عن الآخر.

ومثال هذا النوع (أ) المثال رقم ٦

وكمثال نوع (ب) المثال رقم ٨

الخلية (أ) تركيبها هو

$$Pt \; | H_{2(g)} \; | HCl\,(M = 1) \| \; Ag\,Cl_{(s)} \; | Ag$$

الخلية (ب) تركيبها هو

$$Pt \; | \; Fe^{2+} \bullet Fe^{3+} \| \; Cl^{-} \; | \; Hg_2Cl_{2(s)} \; | \; Hg$$

تعيين جهد القطب القياسي Determination of standard electrode potentials

لنعتبر الخلية الآتية:

$$Pt \mid H_2\ (1\ atm) \mid HClaq\ (M)\ AgCl_{(s)} \mid Ag$$

التفاعل العام لهذه الخلية كما يلي:

$$H_{2(g)} + 2AgCl_{(s)} \rightarrow 2H^+ + 2Cl + 2Ag_{(s)}$$

وبالتعويض لمعادلة نرنست

$$E + E^o - \frac{RT}{nF} \ln K$$

حيث [K] ثابت الاتزان . ملاحظة $Ag(s)$, $AgCl(s)$ مساوية للوحدة حيث إنهما مواد صلبة، وأما بالنسبة لغاز الأيدروجين (H_2) فهو مساو للوحدة أيضًا، عند ضغط واحد جو.

$$= E^o - \frac{RT}{nF} In \frac{({}^aH^+)^2\ {}^a(Cl^-)^2}{1 \times 1}$$

وباستعمال معامل النشاطية $\pm\gamma^2$ لحمض HCl وبالتعويض في المعادلة

$$= E^o - \frac{RT}{nF} \log \gamma^2 \pm m$$

$$= E^o - 0.0592 \times 2 \log \gamma\ m$$

$$= E^o - 0.1184 \log (\gamma\ m)$$

$$= E^o - 0.1184 \log \gamma - 0.1184 \log m$$

$$+ E^o + 0.1184 \log m = E^o - 0.1184 \log \gamma$$

ملاحظة قياس هذه الخلية عند 25^o C، $n = 1$

ومن المعلوم أن معامل النشاطية للمحاليل المخففة جدًا وخصوصًا بالنسبة لمواد أحادية التكافؤ مساوية للوحدة أي إن $\gamma = 1$, m تقريبًا صفر وفي النهاية تصل إلى $E= E^o$

ولإيجاد (E^o) القياسية فإننا نستخدم عدة محاليل بتركيزات مختلفة ونقيس مباشرة فرق الجهد (E) لهذه المحاليل مقابل التركيزات المختلفة ومن نظرية ديباي – هيكل المشار إليها في الأبواب السابقة فإن

$$Log\ \gamma = - 0.5\ z^2 \sqrt{u}$$

حيث (u) – تمثل القوة الأيونية للمحلول innic strength و (u) – تمثل بهذه العلاقة

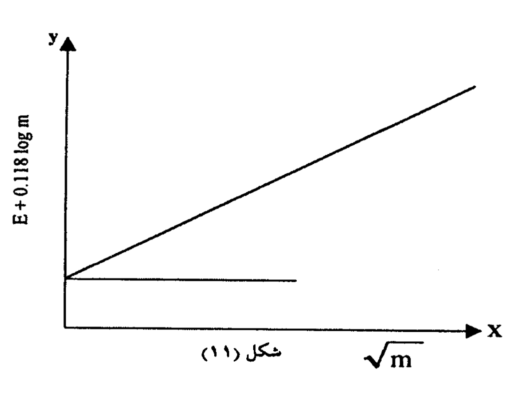
$$u = \frac{1}{2} \Sigma m\ z^2$$

حيث (m) – تركيز المحلول الإليكتروليتي، z - الشحنة الأيونية.

وبالتعويض في المعادلة السابقة يمكننا كتابتها كالتالي:

$$E + 0.118 \log m = E^{o} - 0.1184 \times (- 0.5 z^{2} \sqrt{u})$$

وإذا رسمنا علاقة من إجراء القياسات السابقة في الشكل رقم (12) يلاحظ خط مستقيم لا يمر بنقطة الأصل، ومن الجزء المقطوع من المحور – (y) يمثل قيمة E^{o} – القياسية، ويعتبر E^{o} – جهد الخلية المقاس وهو يساوي مجموع جهود القياس لكلا القطبين، ومن الملاحظ أن جهد الخلية القياسي للأيدروجين، وكما هو مبين من الجدول emf مساويًا للصفر، أي إن :



شكل (١١)

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{H} + E^{o}_{A} , E^{o}_{H} = zero$$

$$E^{o}_{cell} = E^{o} \text{ القطب } Ag| \ Ag\, Cl_{2}, Cl^{-}$$

ومن هذه القياسات يمكن أيضًا قياس معامل الفعالية للمحلول الإليكتروليتي، وأيضًا يمكن إيجاد معامل النشاطية لمحلول إليكرليتي الذي يحتوي على مذيبات غير مائية، وذلك باستخدام المعادلة الآتية:

$$E + 0.118 \log m = E^{o} - 0.1184 \log \gamma$$

حيث (E) تعين من القراءات مباشرة من الخلية ، m – تركيز الإليكتروليت حتى التخفيف النهائي ، E^{o} – من الرسم البياني (الجز المقطوع) وأما γ – يمكن تعينها بعد ذلك.

تعيين ثابت التفكك الثيرموديناميكي
Determination of thermodynamic dissociation constants

ثابت التفكك لحمض ضعيف (Ka) يمكن تعيينه بطريقة كهربية؛ وذلك بمعايرة تركيز معلوم من الحمض المراد تعيينه مقابل قاعدة قوية معلومة التركيز، وذلك بقياس

تركيز أيون الأيدروجين بواسطة استخدام قطب زجاجي بعد إضافة محلول القاعدة القياسي، وباستخدام المعادلة.

$$P_{ka} = -\log Ka$$

Ka – ثابت التفكك لحمض ، ويمكن اشتقاقها كما يلي: عندما يتفكك الحمض الضعيف إلى أيوناته في المحلول

$$HA \qquad H^+ + A^-$$

$$\therefore \quad Ka = \frac{[H^+][A^-]}{HA}$$

وبأخذ لوغاريتم هذه المعادلة

$$\text{Log Ka} = \log [H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$-\log Ka = -\log Ka + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

ومن المعلوم أن $-\log Ka = P_{ka}$, $-\log [H^+] = PH$ وبالتعويض في المعادلة السابقة

$$PH = P_{ka} + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

وعند إجراء التعادل والوصول إلى المنتصف نلاحظ تركيز الملح $[A^-]$ مساويًا لتركيز الحمض $[HA]$ أي إن $\frac{[A^-]}{[HA]} = 1$ ونحصل في النهاية على P_{ka} $= PH$ ومنها يمكن إيجاد ثابت التفكك للحمض الضعيف، وهو معاير بوتنشوميترية «مقياس فرق الجهد» شكل (12) وعند نقطة التعادل أو الانحراف الشديد يلاحظ أن تركيز الحمض مساويًا لتركيز القاعدة، ومنها إيجاد قيمة P_{ka} .

شكل (12)

تقييم حاصل التفكك الأيوني للماء Evaluation of the ionic products of water

من المعروف بأن الماء النقي لا يوصل التيار، ولذا نجد أن تأينه ضعيف، وعمومًا يمكن توضيح التأين له كما يلي:

$$H_2O \quad H^+ + OH^-$$

وبتطبيق فعل الكتلة يلاحظ أن

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \qquad \text{ثابت التفكك}$$

ومن المعلوم أن $[H_2O]$ تركيزها ثابت في المحلول إذا:

$$K_{H_2O} = [H^+]\{OH^-] = Kw$$

حيث إن K_{H_2O} أو Kw يعتبر الحاصل الأيوني لتفكك الماء، وأيضًا يمكن إيجاده من حساب القوة الدافعة الكهربية باستخدام قطب أيدروجيني كما في الخلية الآتية:

$$Pt \mid H_2\,(1\,atm) \mid NaOH_{(C_1)} \parallel HCl_{(C_2)} \mid H_2(atm) \mid Pt$$

وكما هو ملاحظ من تركيز الخلية (C_2 , C_1) أي خلية تركيز .

ومن المعادلة (نرنست).

$$K^o = -\frac{RT}{nF}\ln\frac{\left({}^aH^+\right)_2}{\left({}^aH^+\right)_1}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \text{ or } [H^+] = \frac{Kw}{[OH^-]}$$

$$\therefore \qquad E = \frac{RT}{nF}\ln\frac{\left({}^aH^+\right)_2\left(OH^-\right)}{Kw}$$

$\left({}^aH^+\right)_2$ – معلومة، $(OH^-) = 10^{-7}$ ، E قراءات من الخلية والثابت معلوم، ومنها يمكن حساب قيمة $Kw = 1\times 10^{-14}$.

تعيين قيمة حاصل الإذابة لملح شحيح الذوبان
Determination of solubility product

ولنأخذ تركيبة الخلية التالية:

$$Ag \mid (0.1M)\,AgNO_3 \mid Sat.\,AgNO_3 \mid AgCl \mid 0.1MKCl \mid Ag$$

وبالنسبة لإيجاد حاصل الإذابة لملح شحيح الذوبان، لنأخذ كلوريد الفضة أو أي ملح يترسب من المجاميع القاعدية.

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة:

$$K = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{AgCl} = K_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$$

حيث Ksp – حاصل الإذابة، $Ksp = [Ag^+][Cl^-]$

والتفاعل النصفي للخلية يمكن تمثيله كما يلي:

Anode $Ag_{(s)} + Cl \rightarrow AgCl_{(s)} + e^-$

Cathode $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$

الكلي $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl_{(s)}$

وبمعادلة نرنست:

$$E^o = -\frac{RT}{nF}\ln\frac{(AgCl)s}{[Ag^+][Cl^-]}$$

$$E^o = +\frac{RT}{nF}\ln\frac{1}{Ag^+ \times Cl^-}$$

حيث (a) للمادة الصلبة مساوية للوحدة

$$E^o = +\frac{RT}{nF}\ln(Ag^+) \times (Cl^-)$$

ملاحظة (a_{Ag^+}) فاعليته أيون الفضة لمحلول نترات الفضة، (a_{Cl^-}) فاعلية أيون الكلور لمحلول كلوريد البوتاسيوم، E^o – جهد الخلية القياسي من الجداول المعدة لذلك ويمكن حسابها كما يلي:

$$E^o = E^o_{Ag/Ag^+} - E^o_{Ag/AgCl}$$

$$= 0.7991 - (+\ 0.2225)$$

$$Ag^+ + e = Ag\ ,\ AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$$

$$E^o = 0.577\ v$$

وبما أن KCl محلول مشبع بملح كلوريد الفضة فإنه بالتعويض في معادلة نرنست

$$E = 0.577 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(^{a}Ag^{+})_{AgNO_3}}{(^{a}Ag^{+})_{KCl}}$$

حيث $a_{Cl^-} \times a_{Ag^+} = Ksp$

والخلية السابقة لهذه المعادلة خلية تركيز بدون انتقال وعليه فإنه يمكن كتابة معادلة نرنست كما يلي:

$$E = 0.0592 \log \frac{(^{a}Ag^{+})_{NO_3}}{(^{a}Ag^{+})_{KCl}}$$

ومن المعادلتين بالتساوي (1,2) نحصل على

$$- .0577 = 0.0592 \log Ksp$$

ومنها نحصل على قيمة Ksp

$$Ksp = 1.7921 \times 10^{-10}$$

وهذه تجربة عملية يمكن إجراؤها معمليا.

التحضيرات:

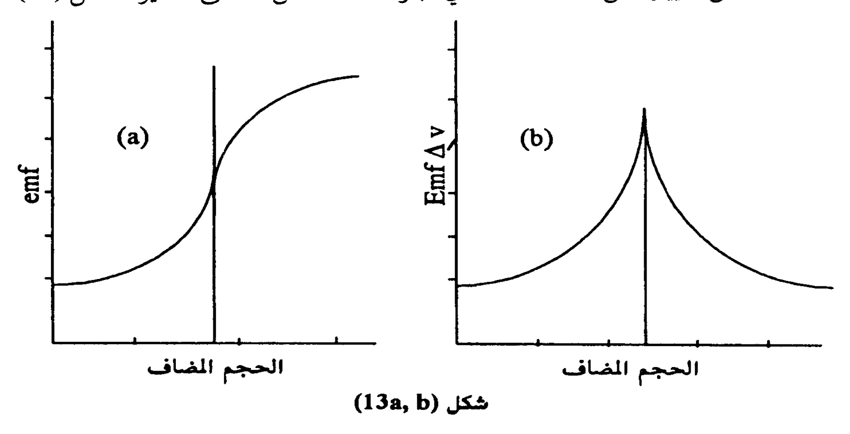
محلول من نترات الفضة وليكن 0.1M KCl , 0.1M

الخلية تركيبها كما سبق ، عبارة عن قضبان من الفضة ، كما يمكن تحضير كلوريد الفضة وذلك بإضافة نقاط من نترات الفضة إلى محلول KCl وتقاس القوة الدافعة الكهربية ، بمقياس الجهد، وهكذا .

أ- المعايرة باستخدام مقياس الجهد **Potentiometric titration**

عند إجراء المعايرة معمليًا بين حمض وقاعدة يجب اتخاذ أدلة مناسبة لإيجاد نقطة التعادل بين الحمض والقاعدة، أما عند استخدام قياسات فرق الجهد أيضًا يمكن تعيين نقطة التعادل بهذه الوسيلة، وهي مناسبة وصحيحة وتعرف هذه الطريقة بـ (الطريقة البوتنشوميترية)؛ وفيها يتم تسجيل فرق الجهد بعد كل إضافة من المحلول القياسي الموجود بالسحاحة، وهذه الطريقة تعتبر طريقة مناسبة لأي معايرة (التعادل ، الترسيب والأكسدة والاختزال) مع الوضع في الاعتبار وجود القطب المناسب لكل عملية معايرة أو الذي يتأثر الجهد بتغير تركيز الأيونات في المحلول ، وتمتاز هذه المعايرة الجهدية عند عدم توفير دليل مناسب يستخدم أو المحاليل التي يوجد فيها ألوان.

ولتعيين نقطة التعادل يجب بعد كل إضافة المحلول القياسي متابعة قياس فرق الجهد وما يقابلها من حجم، وكلما كان حجم إضافة المحلول القياسي صغيراً نتوصل إلى نتائج جيدة، وحتى يتسنى رسم منحنى دقيقاً، وفي بادئ الإضافة يكون تغير فرق الجهد بسيط وبطيء وقبل قرب الوصول إلى نقطة التعادل يكون التغير سريع والفرق واضح. ونقطة التعادل يمكن تعيينها من نصف المسافة في الجزء الصاعد من منحنى المعايرة شكل (13) .



شكل (13a, b)

ب- المعايرة بواسطة الجهد لتفاعلات الترسيب

معايرة الهاليدات باستخدام الأدلة باستخدام نترات الفضة يمكن إجراؤها معمليًا. والتفاعلات الحادثة هي:

$$Ag^{+} + X^{-} \rightarrow Ag\,X$$

حيث X = F, I, Br, Cl .....

ولكن عندما تعاير بواسطة الأجهزة البوتنشوميترية؛ يستخدم قطب من الفضة كقطب قياس، وبالطريقة المستخدمة في معايرة التعادل يقاس الجهد عند أي نقطة إضافة في المعايرة وهو:

$$E = E^{o} + 0.0592 \log [Ag^{+}]$$

ومن علاقة حاصل الإذابة السابقة:

$$Ksp = [A_{g}^{+}][Cl^{-}]$$

$$[A_g^+] = \frac{Ksp}{[Cl^-]}$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة

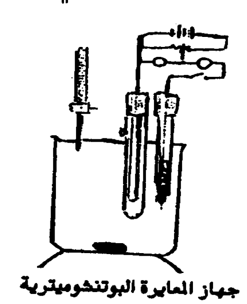
$$E = E^o + 0.0592 \log Ksp\,[Cl^-]$$
$$E = E^o + 0.0592\,[\log Ksp - \log [Cl^+]]$$

وعند نقطة التعادل يكون جميع التركيزات متساوية بمعنى:

$$[Ag^+] = [X^-] = \sqrt{Ksp}$$
$$P_{Ag} = P_X - \sqrt{P_{Ksp}}$$

ويمكن تركيب الخلية المستخدمة في معايرة أيون الكلوريد بواسطة أيون الفضة كالتالي:

Ag | $AgNO_3$ || Calomel electrode



جهاز المعايرة البوتنشوميترية

جـ - تفاعلات الأكسدة والاختزال ومعايرتها بوتنشوميترية

هذه الطريقة المستخدمة في معايرة الأكسدة والاختزال بطريقة بوتنشوميترية يستخدم فيها قطب البلاتين كدليل، وذلك لحمل الإليكترونات الداخلة في تفاعل الأكسدة والاختزال والخلية المستخدمة.

Pt | Ox | red || Calomel electrode

وهذه الخلية تستخدم في تقدير تركيز أيون الحديدوز أو الكرموز أو النحاسوز مثلا وهكذا، فبالنسبة للحديدوز مثلا يستخدم محلول البرمنجنات القياسي ويكون محضراً حديثاً ويُعاير أولا بأكسلات الصوديوم أو حمض الأكساليك، كما أن قطب البلاتين يعتمد على معدل FeIII/FeII وتزداد هذه النسبة بإضافة محلول البرمنجنات، وعند الوصول إلى

نقطة التعادل تكون كل أيونات الحديدوز قد تحولت إلى حديديك، ويكون التغير في الطاقة الحرة في معادلة برنست القياسية هي:

$$G^o = - R\,T \ln K$$
$$-nF\,E^o = - R\,T \ln K$$
$$\ln K = \frac{n\,F\,E^o}{R\,T}$$

ومن هذه القيم يمكن حساب [K]

وعمومًا $\frac{Fe\ II}{Fe\ III}$ حيث إن الأقطاب غازية ومساوية ضغط جو واحد.

قانون فاراداي وكفاءة التيار

ومن المعلوم أنه عند إمرار تيار من خلال قطبين يلاحظ عمليات تحليل عادية في الخلية أو المطلوبة، وهذه العمليات تتبع قانونا فاراداي، بينما يلاحظ في بعض الأحيان تفاعلات أخرى جانبية أو يقال عنها تفاعلات ثانوية منها ما يكون معلوماً والآخر يكون غير معلوم.

قانونا فاراداي Faraday's Lows

القانون الأول: وقد تم تعريفه سابقًا ، أما شكله الرياضي فهو كما يلي:

$$Weight \; \alpha \; I \times t \quad or \quad = I \times t \times K$$

حيث (I) شدة التيار ، t - الزمن اللازم لعملية التحليل الكهربي، K – ثابت التناسب – كما يعرف بالمكافئ الكهربي ومقداره.

$$K = A / n\,F$$

حيث A – الوزن الذري للعنصر ، n - التكافؤ ، F – فاراداي وقيمته 96500 كولوم، وعندما تؤول كل الوحدات المتغيرة للوحدة بمعنى شدة التيار أمبير واحد، (t) ثانية واحدة فإن المقدار (كمية المادة المتكونة) التي تمر من خلال الأقطاب تصبح مساوية للمقدار الثابت [K] . وهذا ما يعرف بالمكافئ الكيميائي الكهربي electrochemical equivalents ، وتوجد جداول خاصة بذلك للمكافئ الكهربي لبعض العناصر، فلو أخذنا بعض من هذه العناصر مثل H_2 ، O_2 ، Na ، Cl_2 ، k ، Fe ، Ni ، Cu، Zn ، Ag ، Hg، فإن قيم المكافئ الكهربي على التوالي هي: 0.01045 ، 0.0829 ، 0.2382 ، 0.367، 0.4052 ، 0.2894 ، 0.3041 ، 0.3292 ، 0.3387 ، 1.1180 ، 1.240 .

القانون الثاني: تم تعريفه سابقًا ، ولكن لنا أن نعرف أنه بمرور 96500 كولوم، فإنه يحول مثلا 107.88 g من الفضة أو من النحاس يترسب 31.77 جرام على الكاثود، وهو ما يساوي مكافئاً جراماً واحداً، وهذا يعني أن كفاءة التيار 100% ، ولكن في بعض الأحيان يحدث أن كمية التيار المارة عمليًا ليست نظريًا في التفاعلات الكيميائية وعملية التحويل، فالكمية التي تستخدم فعليًا أثناء التحليل الكهربي وإحداث تفاعلات كيميائي تعرف بـ (Faradic current) والتي تخرج على خلاف الهدف تعرف بـ (non. Faradic current) ومثلها في أي عملية حسابية لإيجاد الكفاءة ، كما يلي:

$$Current\ efficiency = \frac{Observed\ electricity}{Theoretical\ electricity}$$

ومن العوامل التي تسبب أو تؤدي إلى انخفاض كفاءة التيار هي:

١ - إعادة تكوين النتائج الابتدائية

Recombination of primary electrode products

يلاحظ في خلايا التحليل لمصهور كلوريد الصوديوم بواسطة خلايا الزئبق – كاثود، يكون الناتج الأولي للكاثود هو Na/Hg ؛ لذا يجب أخذ بعض الاحتياطات اللازمة لعدم تلامس الناتج مع غاز الكلور عند الأنود حتى لا يعاد مرة أخرى اتحاد الصوديوم مع الكلور ليعطي كلوريد الصوديوم، وهذا يعني استهلاك كمية من الكهرباء غير المخصصة لها.

٢ - تفاعلات كيميائية أو فيزيائية يمكن حدوثها مع القطب أو الإليكتروليت.

Chemical or physical reaction occurs with electrodes or with electrolytes.

في بعض الأحيان أو هي تفاعلات يمكن حدوثها وهو أن غاز الكلور ربما يهاجم أقطاب البلاتين أو الجرافيت – أنود ، ثم يذوب في المحلول مكونًا مواد مثل هيبوكلورات، أو تفاعل مع الأيدروجين مع أي قاعدة عند الكاثود.

٣- عدم ثبات الناتج الابتدائي

Instability of Primary electrode products

وهو (Na/Hg)

من الملاحظ هذا القطب المتكون الابتدائي نشط جدًا بناءً على تكوين معدن الصوديوم؛ ولذلك يجب حماية هذا القطب بعيد عن الهواء أو لرطوبة الجو.

٤ – حدوث تفاعلات قطبية غير مثمرة

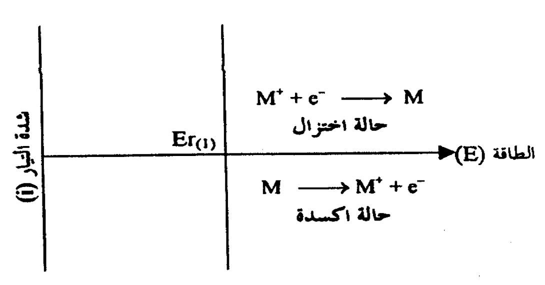
Unproductive electrode reactions

عند إجراء التجارب يجب أن نتوخى الحذر، بمعنى يجب أن يكون التيار مناسبًا لعملية التحليل، فمثلاً في بطارية السيارة إذا كان التيار عال يلاحظ إتلاف للبطارية؛ لـذا يجب الالتزام بمعدل ثابت للتيار من خلال البطارية، حتى يلاحظ أن البطارية ارتفعت درجة حرارتها بناءً على الشحن الزائد، ففي حالة استخدام تيار ذي شدة عالية لعملية مثل تحليل كبريتات النحاس في وجود قطب نحاس نجد أن التيار يستهلك بعضه في إنتاج الأيدروجين، بدلا من ترسيب النحاس. وإذا تم استخدم قطب من النحاس غير نقي كأنود يلاحظ أيضًا كمية من التيار تستخدم لذوبان الشوائب؛ مما يقلل من كفاءة التيار.

٥ – أخيرًا وهذا أيضًا كما نوهت سابقًا في أي خلية يوجد فيها تفاعلات ناتجة عن مرور تيار ويلاحظ تولد حرارة، وهذا أيضًا يقلل من كفاءة التيار.

القوة الدافعة غير الانعكاسية للأقطاب **Irreversible electrode potentials**

إذا أعطت النتائج للوصول إلى الجهد الثابت .steady state pot عند ذلك يعرف القطب بأنه وصل في تفاعله عند حالة اتزان أو انعكاسي، وتكون محصلة التيار صفراً (reversible electrode) ، وكيناتيكا يمكن أن نقول معدل التفاعل الأمامي مساويًا للانعكاسي، أو كهربيًا معدل التأكسد مساو لمعدل الاختزال $M^+ + e \rightleftharpoons M$ ويمكن توضيح ذلك بالرسم وهذا هو التفاعل الطبيعي المؤدي لمرور التيار، وإذا حدث أن التفاعل سار بمعدل سريع فإن هذا يؤدي في بعض الأحيان إلى إعطاء فوران عند القطب أو فقاقيع مثل تصاعد غاز الأكسجين أو ترسيب بعض



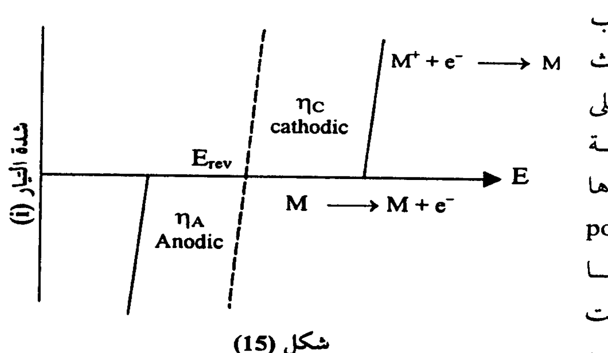
شكل (14)

عناصر الأملاح الإليكتروليتية، فلابد من التغير في الجهد حتى يمر التيار في المسار الطبيعي، بمعنى الحيود عن قانون فارادي، وكلما كان التيار يسير بسرعة كان التغير في الجهد كبيرا وفي هذه الحالة يكون التغير للقطب انعكاسياً، شكل (14) وعلى العموم

يمكن قياس درجة الانعكاسية بمقياس ويتبين انحرافها عن جهد الاتزان أو الجهد المتزن للخلية، هذا الفرق في الجهد يعطي أكثر سالبية للكاثود (مرحلة اختزال) ويكون أكثر موجبة للأنود (أكسدة). وحالة الفرق بين هذين الموقعين يعرف بالاستقطاب أو الجهد الفوقي ويرمز (η) أو الفيضان الجهدي.

$$\eta = E_{irrev.} - E_{rev.}$$

أو يقال: إن الأقطاب المغموسة في المحلول حدث لها استقطاب بناءً على المحاليل الإليكتروليتية وحدث لها تحلل، وجهدها أصبح أعلى (polarization – للأقطاب) – أولها (over voltage) . فاضت عن الحد المسموح به من



شكل (15)

الجهد. وعمومًا يجب أن يكون فيه قيمة زائدة عن الجهد والتي تؤدي إلى مرور التيار في الخلية والتي تعرف حركيًا بالطاقة الحرة ، الجهد الحر. فإذا كان جهد الاتزان له قيمة فإن قيمة الجهد الحر يجب أن تكون أعلى منها أو تساويها بالإضافة إلى قيمة الاتزان، وعليه يمكن توضيح ذلك بالرسم الذي يبين علاقة الجهد – التيار لفرق قيمة الجهد – للكاثود [ηc] وقيمته الجهد للأنود (η_A) وهذه القيمة كما هو ملاحظ أقل من قيمة جهد الاتزان؛ لذا يتطلب قيمة في جهد فرق الجهد للكاثود وللأنود حتى يمر التيار شكل (15)، وكما ذكر سابقًا لكي يتم التأين يجب أن يحدث مروراً للطاقة الحرة لعملية التأين فوق حالة الاتزان ، وفي الوقت نفسه حدوث عملية اختزال وعند الوصول إلى تلك الطاقة تعرف بالطاقة الحرة ($\Delta G^{\pm}$) – للتنشيط – وهي اللازمة لتأين الفلز $M \rightarrow M^+ + e^-$ أو اختزال كاتيونات الفلز $M^+ + e^- \rightarrow M$ والفرق بينهما يعرف بـ (طاقة التنشيط الحرة)، وعمومًا $G^+ = - n F E^*$ وعند حالة الاتزان [للتفاعل الأمامي $\Delta G_F^* = -n F E_b^*$ يجب أن تكون مساوية للتفاعل الانعكاسي $\Delta G_F^* = -n F E_b^*$] وبمعنى أن قيمة معدل (k_1) مساوية

(k_2) وعليه فإن الفرق في الطاقة الحرة لكل منهما عند حالة الاتزان مساوية للصفر – حركيا .

معادلات حركية الأقطاب Electrode kinetic equations

في أي تفاعل إذا تم – وإن حدث – يكون معدل التفاعل الأمامي أسرع من معدل التفاعل الانعكاسي ويصل بالتفاعل إلى حالة الاتزان، فيمكن القول أن هذا التفاعل انعكاسي (تفاعل متزن)؛ ولكن بالنسبة لتفاعلات الخلايا توجد أكسدة واختزال عند الأقطاب فإذا كان تأين الفلز (أكسدة الفلز) أسرع من الاختزال، فسوف تكون العملية غير، وفي هذه الحالة تحدث إزاحة عن القيمة المطلوبة للجهد الانعكاسي بقيمه (η) – وهذه القيمة كما ذكرنا سابقًا (الجهد الفوقي ، الاستقطابية)، وهذه القيمة الزائدة تساعد على ذوبان الفلز أو خروج غازات حول الأقطاب، وبالتالي هذا الفرق في القيمة الاستقطابية يؤدي إلى عدم اختزال الفلز، وهذا التأثير الزائد يمكن تخفيض طاقة التنشيط الحرة من $\Delta G_1^{\pm}$ إلى المقدار ($\Delta G^{\pm}$ - n F η) ، وهذه الطاقة الزائدة تضاف إلى طاقة التنشيط الحرة لعملية اختزال الفلزات الأيونية وهي ما تمثل $\Delta G_1^{\pm}$ إلى المقدار ($\Delta G_2^{\pm}$ + (1 – n) F η) ، والمقدار (n) كسر الجهد الفوقي، ويمكن لنا أن نتصور هذه الظروف التي تعمل عندها الخلية عملية غير انعكاسية ، وبأخذ المعادلات المشابهة لمعادلة أرهينوس:

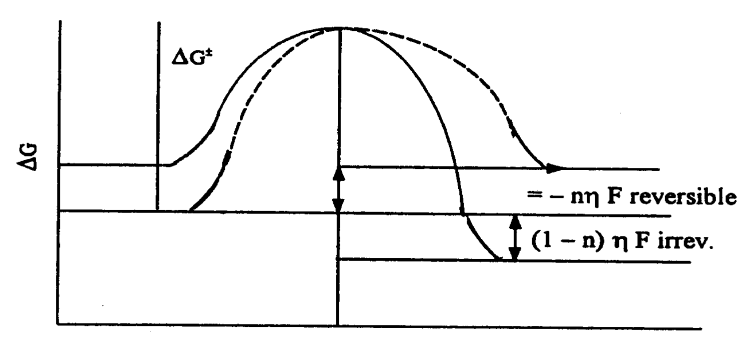
$$u`_1 = K_1 e \frac{-[G_1^{\pm} - n\eta F)}{RT} = u_1 \; e^{n\eta F / RT}$$

$$u`_2 = K_2 e \frac{-[G_1^{\pm} - (n-1)\eta F]}{RT} = u_2 \; e^{\frac{(n\eta F - \eta F)}{RT}}$$

وكمية التيار المارة خلال الخلية تمثل سرعة التفاعل أو تمثل ذوبان الفلز أو اختزال الكاتيونات تكون قيمة صفر <η . وإذا استبدلنا [u] بالرمز (i) – شدة التيار والفرق بينهما تمثل بهذه العلاقة

$$\Delta I = i_1 - i_2 = i_o e^{n\eta F/RT} - i_o e^{n\eta F - \eta F/RT}$$

وهذه العلاقة تعرف بعلاقة باتلر وفولمر Butler – volmer relation ويمكن توضيح هذه العلاقات بطريقة بيانية كما يلي (شكل 16) .



البعد عن سطح القطب – شكل (16)

ومن المعادلة يمكن استنباط بعض الأوجه:

أولاً: إذا كانت ($\eta<0.02v$) بمعنى العلاقة تؤول إلى:

$$i_a = (i_1 - t_2) = \frac{i_o \eta F}{RT} = ic$$

anode cathode

ثانيًا: إذا كانت $\eta>0.05v$ فإن المعادلة (فرق شدة التيار) للحد الثاني صغير بكفاية وبالتالي يهمل وتكون المعادلة إلى:

$$\eta = \frac{2.303RT}{nF} \log i_o + \log i_o \frac{2.303}{nF} \log i$$

ويمكن أن تكتب بهذه الصورة:

$$\eta = a + b \log i \qquad \text{(Tafel equation)}$$

حيث الثابت

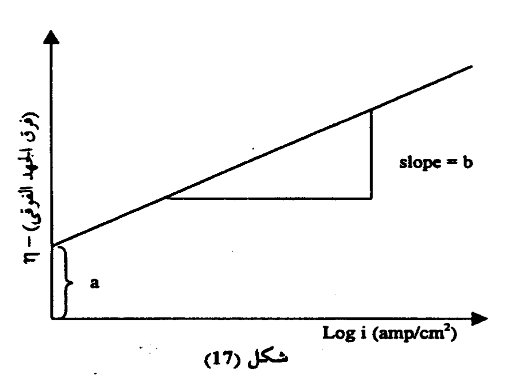
$$a = \frac{2.303RT}{n\,F} \log i_o \qquad (a, b)$$

$$b = \frac{2.303RT}{n\,F}$$

ثالثاً: إذا كانت (η) عالية ، شدة التيار تغيرها بسيط، تكون في هذه الحالة ($\log i$) موازية مع (η) وتصبح معادلة تافل على الصورة:

$$\eta = a^- + b^- i$$

حيث إن كلا من a^- , b^- ثوابت، ويعبران على شدة التيار المستخدمة، وهذا يعني إذا كانت شدة التيار صغيرة (مدى شدة التيار Current density range η) تكون خطية، وعليه يمكن إيجاد شدة التيار الانعكاسي (i_o) .



شكل (17)

كما توجد بعض الثوابت وهي ($i_c = i_a = i_o$) لتفاعل غاز الأيدروجين على بعد أقطاب فلزات مختلفة في محلول إليكتروليتي من حمض الكبريتيك تركيز 1M ، جدول (2).

جدول (2)

Metals	I_o, A/
Palladium, Platinum	8
Rhobium, Iridium	2
Tungsten	1×10^{-2}
Nickel	3×10^{-2}
Niobium	1×10^{-3}
Titanium	6×10^{-5}
Mercury	6×10^{-9}

من هذا الجدول نلاحظ الفرق الشاسع بين المعادن وبعضها لهذه القيمة للمقدار (i_o)، فمثلا قيمة صغيرة لتصاعد غاز الأيدروجين على الزئبق، بينما البلاتين، الرصاص يلاحظ القيمة العالية، مما يؤكد الدور المهم في التفاعلات القطبية؛ لذلك يلاحظ بعض الأيونات والتي لها جهداً أكبر يمكن أن تفقد شحنتها على الزئبق، مفضلا عن تصاعد الأيدروجين. ومما سبق، نجد استخدام البلاتين وحتى في التفاعلات الحفزية أن يتخذ البلاتين كسطح جيد لادمصاص الأيدروجين وكذلك في دراسة الخلايا الكهربائية الانعكاسية.

ولقد تبين بالتجربة أن قيمة الثابت (b) تقريباً 0.051 وأن هذا المقدار يقابله (n) يساوي 0.5 ، وبالرغم من هذه القيمة التي وجدت في تصاعد (H_2) على قطب الزئبق إلا أنها وجدت في عنصر البلاتين والبلاتين يساوي 0.125 .

ويمكن تفسير ذلك، وهو اقتراح لميكانيكية هذه الظواهر:

فلو فرضا أن (H_2) يمتز على سطح القطب بسهولة كما في البلاتين ويكون الشكل العام (M-H) ، وأيضاً إذا كانت عملية التصعيد أيضاً سهلة، وبفرض أنها عالية بالنسبة لشدة التيار فإن قيمة التيار لها كالتالي:

$$i_a = K_a(H^+) \quad ; \quad i_a/K_a = H^+$$
$$i_C = K_C\,(M - H) \quad ; \quad i_C/K_C = (M - H)$$

أي من العلاقة النسبية بين هاتين العملية هي:

$$(M - H) = \frac{K_a\, i_C}{K_C\, i_a}[H^+]$$

ومن العلاقات السابقة وبالاستبدال نحصل على (للتفاعل الأمامي والتفاعل الانعكاسي).

$$(M - H) = \frac{K_a{}^{\eta F / RT}}{K_C{}^{-(1-n)\eta F / RT}} \quad [H^+]$$
$$= K_a / K_C{}^{\eta R / RT} \quad [H^+]$$

وتعتبر هذه المعادلة هي الخطوة المحددة لعملية معدل تصاعد غاز الأيدروجين على قطب البلاتين أو البلاديوم، والتفاعل هنا على سطح الفلز يكون بين ذرتين من الهيدروجين، وبالتالي يحدث تصاعداً للغاز، وأن معدل هذه العملية تكون من الأفضل مناسبة مع مربع التركيز المدمص على سطح الفلز $(M - H)^2$، وعليه فإن معدل الادمصاص مساوياً لمعدل التصاعد وتصبح المعادلة كالتالي مع محصلة شدة التيار:

$$i = K\,(M - H)^2 = K\,\frac{K_a^2}{K_c^2}\,E^{2n\,\eta R / RT}$$

وللحصول على صورة معادلة تافيل لمحاليل لها أس ثابت للأيدروجين

$$\eta = C + \frac{RT}{2F}\log i$$

حيث (C) ثابت (الجزء المقطوع) من رسم العلاقة (η) مقابل log i ، والميل $\left(\frac{RT}{2F}\right)$ والقيمة تساوي 0.13 تقريباً وهذه القيمة النظرية تناسب القيمة التجريبية . بالنسبة لتصاعد H_2 على Pt أو Pd .

الجهد الفوقي والتحليل الكهربي
Over voltage and electrolysis

توجد عدة أنواع من الجهد الفوقي لها دور واضح على تفاعل الكيمياء الكهربية وهي:

أ- الجهد الفوقي للتنشيط Activation over voltage

ب- الجهد الفوقي للمقاومة Resistance over voltage

ج- الجهد الفوقي للتركيز Concentration over voltage

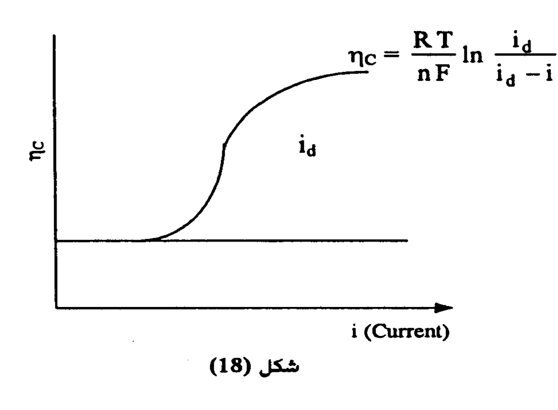
وسوف نتناول كل واحد بشيء من التعريف.

أ- الجهد الفوقي للتنشيط: من المعلوم عندما تكون عملية التفاعل فيها سريعة تكون طاقة التنشيط قليلة والعكس بالعكس، وهذا ما نجده أيضاً في عملية انتقال الإليكترونات (electron transfer) بطيئة (low) عند أي عملية للأقطاب يقابلها طاقة تنشيط مرتفعة، ويحدث تصاعداً لغاز كل من الأيدروجين والأكسجين، ومن الملاحظ أن جميع الخطوات التي تتم في الخلية بطيئة، وحتى عملية تصاعد الغازات بطيئة أيضاً. وعلى أي الأحوال يجب أن تكون هناك خطوة محددة للتفاعل – معينة للتفاعل خطوة التعيين لأي معدل تفاعل rate determining . وطاقة التنشيط تعرف بأنها الطاقة اللازمة لعبور مرحلة الحالة النشطة (activation state) أو اللازمة لعبور حاجز الطاقة (energy barrier) وعليه نجد التفاعل يتجه ناحية اليمين أو إزاحة عن الجهد الانعكاسي أو جهد الاتزان وهذه المرحلة تعرف بالجهد الفوقي للتنشيط .

ب- الجهد الفوقي للمقاومة: بناءً على مقاومة المحلول للتيار يحدث ما يسمى بـ (الجهد الفوقي) نتيجة لذلك يحدث نقصاً في الجهد (IR) ودائماً ما بين القطب العامل والقطب القياسي (working and refrance electrode) وللوصول إلى تلاشي هذا الحدث تستخدم أنبوبة وهذه الأنبوبة لها فتحة ضيقة في المحلول وشديدة القرب لمسافة من سطح القطب العامل وهذه الأنبوبة موصلة بالقطب القياسي، وتعرف (بأنبوبة ليوجين) (lugging capillary) .

كما تنشأ في بعض الأحيان مقاومة للتيار؛ مما تسبب وجود جهد فوقي وذلك راجع إلى تكوين بعض الرواسب الأكاسيدية على سطح الفلز أو أي شيء من هذا القبيل؛ لذلك يجب بعد كل فترة إزالة هذه الشوائب من على سطح القطب، وهذا النوع يعتمد على شدة التيار ويعتمد على طبيعة الوسط والتركيز.

جـ- **الجهد الفوقي للتركيز:** تنقل الإلكترونات إلى سطح بعدة أمور وهي بالتقليب بـ (استخدام مقلب)، عملية الانتشار والهجرة الأيونية، وهي تعتمد على معدل التحليل: فإذا وجد أن معدل التحليل أعلى من معدل وصول الأيونات إلى سطح القطب، فإننا نلاحظ أن كمية الأيونات الواصلة إلى سطح القطب أقل بكثير من الموجودة داخل الإليكتروليت ففي حالة القطب الكاثودي يحدث ترسيباً Cathodic deposition ، وفي هذه الحالة يكون التركيز عند القطب أقل منها في المحلول، وكما في القطب الكاثودي يحدث العكس عند القطب الآتي حيث يحدث تفككاً anodic dissolution وفي كلتا الحالتين يحدث أن تنتقل الأيونات بواسطة الانتشار، وبناءً عليه يجب أن يحدث داخل المحلول بما يسمى بـ (الجهد الانعكاسي للقطب) (reversible electrode potonaiol) الذي يجب أن يعدل بناءً على الفرق بين التركيزين عن القطب والمحلول، لكي يتم سريان التفاعل على ما هو مؤهل له، وهذا الجهد المعدل هو ما يعرف بالجهد الفوقي للتركيز (ηc) كما توجد علاقة للربط بين ηc وشدة التيار المحددة i_d وهي i_d determining current .



شكل (18)

حيث i – شدة التيار عند أي نقطة فترة زمنية قبل الوصول إلى حالة الثبات (i_d) – كما في الشكل التالي (18) .

المراجع

١ - كيناتيكية التفاعلات

تأليف كيث ليدلير ١٩٦٦ م

٢- كيناتيكية التفاعلات الأولية

تأليف لاثام وبروجيس ١٩٧٧م

٣- الكيمياء الفيزيائية

تأليف جيراسيموف ١٩٧٤م

٤ - الكيمياء — المجلد السادس

تأليف شارلز مورتيمر ١٩٨٦م

* * *

الفهرس

* * *